

à redação final da Tese defendi-  
da por CLÓVIS SAWAIA TOFIK e apro-  
vada pela comissão julgadora em  
11/05/84. *Saul Gonçalves d'Ávila*

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

UTILIZAÇÃO DA EQUAÇÃO DE CLAUSIUS-CLAPEYRON  
NA CORRELAÇÃO E PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES  
TERMODINÂMICAS

Autor: Clóvis Sawaia Tofik

Orientador: Saul Gonçalves d'Ávila

022/84

Tese submetida à Comissão de Pós-Graduação da  
Faculdade de Engenharia de Campinas - UNICAMP  
como parte dos requisitos necessários para  
obtenção do grau de MESTRE EM ENGENHARIA QUÍ-  
MICA.

Campinas- SP - Brasil

Março - 1984

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Saul Gonçalves d'Ávila pela orientação e estímulo prestados.

À Odette Ropello pelo trabalho de datilografia.

À FINEP - Financiadora de Estudos e Projetos - por permitir a realização deste trabalho no âmbito do Projeto Alcoolquímica (FINEP B.20/81/239/00/00)

Ao colega Sérgio Persio Ravagnani pelas valiosas discussões.

Ao Departamento de Engenharia Química.

À Unitron Eletrônica pelo apoio na computação dos dados.

Aos Amigos.

ÍNDICE

	pag.
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
1. INTRODUÇÃO . . . . .	1
2. EQUAÇÃO DE CLAUSIUS-CLAPEYRON . . . . .	3
3. CORRELAÇÃO E PREDIÇÃO DE DADOS DE PRESSÃO DE VAPOR	
3.1 - Correlação de dados de pressão de vapor . . . . .	7
3.2 - Predição de dados de pressão de vapor . . . . .	15
3.2.1 - Geral . . . . .	15
3.2.2 - Método de Riedel . . . . .	16
3.2.3 - Método de Miller-Plank-Riedel . . . . .	17
3.2.4 - Método de Frost-Kalkwarf-Thodos . . . . .	18
3.2.5 - Método de Thek-Stiel . . . . .	19
3.2.6 - Método de Gómez-Nieto-Thodos . . . . .	21
3.3 - Comparação dos métodos existentes . . . . .	22
3.4 - Novos métodos de predição de dados de pressão de vapor . . . . .	23
3.4.1 - Geral . . . . .	23
3.4.2 - Integração numérica da equação de Clausius-Clapeyron . . . . .	25
3.4.3 - Generalização da equação de Abrams- Massaldi-Prausnitz . . . . .	30
4. CORRELAÇÃO E PREDIÇÃO DE DADOS DE ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO	
4.1 - Geral . . . . .	42
4.2 - Metodologia proposta para predição de dados de entalpia de vaporização . . . . .	44

5. CORRELAÇÃO E PREDIÇÃO DE DADOS DE VOLUMES DO LÍQUIDO E DO VAPOR SATURADOS	
5.1 - Geral . . . . .	52
5.2 - Predição de dados de segundo coeficiente virial	53
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	
6.1 - Conclusões . . . . .	58
6.2 - Sugestões . . . . .	59
NOMENCLATURA . . . . .	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . .	62
APÊNDICE A - Correlações de Gunn e Yamada, Tsonopoulos, Vetere e Watson . . . . .	68
APÊNDICE B - Correlações de Haggenmacher e Miller . .	70

## RESUMO

A presente tese descreve os trabalhos desenvolvidos no estabelecimento de dois novos métodos para predição de pressão de vapor e de uma metodologia para geração de dados de entalpia de vaporização, adequados para compostos apolares e polares.

Um dos métodos de predição de pressão de vapor baseia-se na integração numérica da equação de Clausius-Clapeyron. Outro, baseia-se na generalização das constantes da equação de Abrams-Massaldi-Prausnitz, derivada da teoria cinética de fluidos poliatômicos devida a Moelwyn-Hughes, utilizando-se a equação de Clausius-Clapeyron como restrição.

A metodologia proposta para geração de dados de entalpia de vaporização foi desenvolvida utilizando-se a equação de Clausius-Clapeyron, acoplada a correlações para predição de volumes do líquido e do vapor saturados.

Os métodos propostos apresentaram bons resultados na predição de propriedades de compostos polares, sendo de especial interesse para aplicação a compostos da indústria alco<sub>ol</sub>química.

Apresenta-se, também, uma análise crítica das correlações existentes na literatura para predição de dados de volume do líquido e do vapor saturado.

## ABSTRACT

The present thesis describes the work undertaken to develop two methods for predicting vapor pressures and a methodology for calculating enthalpy of vaporization data, applicable to non-polar and polar compounds.

The prediction methods of vapor pressures are based both on the numerical integration of the Clausius-Clapeyron equation and on the generalization of the constants in the Abrams-Massaldi-Prausnitz vapor-pressure equation. This equation has been derived from a kinetic theory of polyatomic fluids first suggested by Moelwyn-Hughes. The generalized constants are determined by imposing the Clausius-Clapeyron equation as a restrictive condition.

The methodology proposed for calculating enthalpy of vaporization data has been developed through the Clausius-Clapeyron equation coupled with other correlations for estimating saturated liquid and vapor volumes.

All proposed methods showed to be accurate in the prediction of thermodynamic properties of polar compounds and have been mainly applied to substances of interest in the Brazilian alcoholchemical industries.

Finally, a critical review of existing correlations for determining volumetric data of saturated liquids and vapors is presented.

## 1. INTRODUÇÃO

O conhecimento das propriedades termodinâmicas das substâncias é essencial ao desenvolvimento e projeto de processos químicos e a aplicação deste conhecimento, por meio de correlações adequadas, pode contribuir de forma significativa para a minimização dos custos de investimento inicial e de operação de plantas industriais.

Entretanto, a determinação experimental de propriedades termodinâmicas é, na maioria dos casos, extremamente onerosa e demorada. Conseqüentemente, não há disponibilidade, na literatura, de dados termodinâmicos de várias substâncias de interesse industrial e, quando há, os dados estão disponíveis em faixas restritas de temperatura e pressão. Por outro lado, a retenção de informações por parte das indústrias, visando a proteção de tecnologia, faz com que muitos dados não estejam prontamente disponíveis.

Deste modo, os métodos de correlação e de predição de propriedades termodinâmicas são de importância fundamental como ferramenta do projeto de processos e imprescindíveis para geração de dados confiáveis, com precisão da ordem dos erros experimentais ou adequada aos cálculos de engenharia, em intervalo de tempo compatível pelo exigido num projeto industrial.

Alguns métodos de predição de propriedades termodinâmicas utilizam equações fundamentais exatas com introdução de hipóteses simplificadoras. Outros, em maior número, são desenvolvidos a partir de correlações empíricas, com o apoio de dados experimentais existentes. Em qualquer caso há um com-

promisso entre a aplicabilidade do método a várias classes de substâncias e sua precisão.

Este trabalho tem como objetivo mostrar como podem ser desenvolvidos métodos de predição de dados de pressão de vapor e de entalpia de vaporização de compostos apolares e polares a partir de uma equação termodinâmica exata, a equação de Clausius-Clapeyron, em conjunção com correlações empíricas de validade comprovada para determinação de volumes do líquido e do vapor saturados.

Deste tipo de abordagem resultam dois novos métodos para predição de dados de pressão de vapor e uma metodologia para geração de dados de entalpia de vaporização que reúnem vantagens, quanto à precisão e aplicabilidade a várias classes de substâncias, em relação aos melhores métodos da literatura, válidos apenas quando aplicados a compostos apolares ou fracamente polares.

Apresenta-se, também, uma análise crítica das correlações existentes na literatura para predição de dados de volumes do líquido e do vapor saturados.



## 2. EQUAÇÃO DE CLAUSIUS-CLAPEYRON

A tangente da curva de transição de fase, num diagrama pressão x temperatura, pode ser relacionada às descontinuidades em entropia e volume pela equação de Clausius-Clapeyron.

Sejam os quatro estados mostrados na Figura 2-1. Os estados A e A' são coincidentes mas correspondem a diferentes fases, o mesmo sendo válido para os estados B e B'.

Admitindo que as diferenças de pressão e de temperatura entre os estados A e B (e os estados A' e B', consequentemente) sejam infinitesimais, pode-se escrever que:

$$P_B - P_A = P_{B'} - P_{A'} \equiv dP \quad (2.1)$$

$$\text{e} \quad T_B - T_A = T_{B'} - T_{A'} \equiv dT \quad (2.2)$$

A condição de equilíbrio de fases requer a igualdade dos potenciais químicos ( $\mu$ ) de ambas as fases. Portanto, tem-se que:

$$\mu_A = \mu_{A'} \quad (2.3)$$

$$\mu_B = \mu_{B'} \quad (2.4)$$

Sendo o potencial químico uma função da temperatura e da pressão, pode-se escrever para cada fase:

$$\mu_B - \mu_A = -\underline{S} dT + \underline{V} dP \quad (2.5)$$

$$\mu_{B'} - \mu_{A'} = -\underline{S}' dT + \underline{V}' dP \quad (2.6)$$

onde  $\underline{S}$  e  $\underline{S}'$  são as entropias molares e  $\underline{V}$  e  $\underline{V}'$  são os volumes molares em cada fase. Combinando as equações (2.3) e (2.4)

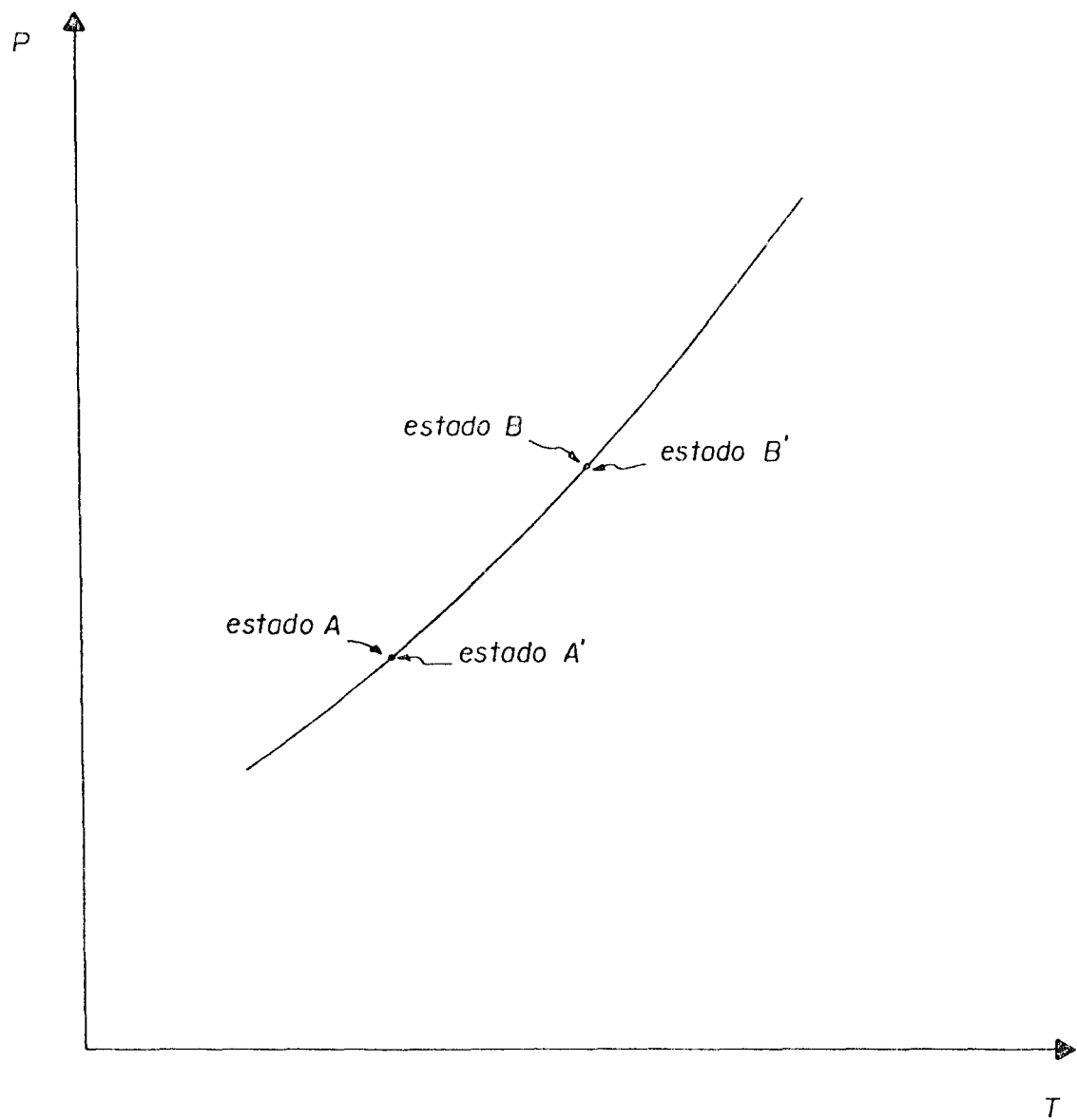


Figura 2-1

Diagrama de Fase Pressão x Temperatura

com as equações (2.5) e (2.6) tem-se a seguinte igualdade:

$$- \underline{S} \, dT + \underline{V} \, dP = - \underline{S}' \, dT + \underline{V}' \, dP \quad (2.7)$$

Rearranjando os termos da equação (2.7) pode-se encontrar facilmente que:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\underline{S}' - \underline{S}}{\underline{V}' - \underline{V}} = \frac{\Delta \underline{S}}{\Delta \underline{V}} \quad (2.8)$$

onde  $\Delta \underline{S}$  e  $\Delta \underline{V}$  são as descontinuidades em entropia e volume molares associadas à transição de fase e  $dP/dT$  a tangente da curva de transição da fase, na temperatura e pressão em que esta ocorre.

Na transição de fases a descontinuidade em entropia pode ser relacionada a variação de entalpia molar,  $\Delta \underline{H}$  (ou calor latente) por:

$$\Delta \underline{S} = \frac{\Delta \underline{H}}{T} \quad (2.9)$$

onde  $T$  é a temperatura em que ocorre a mudança de fase.

Introduzindo-se o resultado da equação (2.9) na equação (2.8) chega-se a:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \underline{H}}{T \, \Delta \underline{V}} \quad (2.10)$$

A equação (2.10) é conhecida como equação de Clausius-Clapeyron. Foi proposta nesta forma por Clapeyron em 1834, e, trinta anos depois, apresentada com embasamento termodinâmico por Clausius. Pode ser aplicada indistintamente a qual-

quer mudança de fase (fusão, vaporização ou sublimação) desde que se conheça a variação de  $\Delta H$  e  $\Delta V$  com a temperatura e pressão.

Neste trabalho a equação de Clausius-Clapeyron será utilizada como a equação fundamental para descrever a transição de fase líquido-vapor.

Deste modo, a equação (2.10) será escrita como:

$$\frac{dp^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T \Delta V_v} \quad (2.11)$$

onde  $dp^{sat}/dT$  é a tangente da curva de saturação,  $\Delta H_v$  a entalpia, ou o calor latente, de vaporização e  $\Delta V_v$ , a variação de volume durante a vaporização, definida como a diferença entre o volume do vapor e o volume do líquido saturados.

Sem perda de generalidade pode-se escrever a equação (2.11), substituindo-se  $\Delta V_v$  por  $\Delta Z_v$ , a variação de compressibilidade de vaporização. Assim, tem-se:

$$\frac{d \ln p^{sat}}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H_v}{R \Delta Z_v} \quad (2.12)$$

onde:  $Z_v = \frac{P \Delta V_v}{RT}$

A equação (2.12) é também conhecida como equação de Clausius-Clapeyron, sendo nesta forma utilizada como ponto de partida no desenvolvimento de correlações de dados de pressão de vapor.

### 3. CORRELAÇÃO E PREDIÇÃO DA DADOS DE PRESSÃO DE VAPOR

#### 3.1 - Correlação de dados de pressão de vapor

A maioria das correlações de dados de pressão de vapor, até hoje desenvolvidas, baseia-se na integração da equação de Clausius-Clapeyron, admitindo-se diferentes formas de dependência da razão  $\Delta H_v / \Delta Z_v$  com a temperatura (28,46,58,72). Outras correlações foram desenvolvidas a partir de considerações cinéticas e estatísticas sobre o comportamento das moléculas de um líquido em equilíbrio com seu vapor, ou desenvolvidas propondo-se formas matemáticas sugeridas pela observação experimental da curva de pressão de vapor em função da temperatura (1,58,68,72).

A correlação mais simples para dados de pressão de vapor pode ser obtida admitindo-se que a razão  $\Delta H_v / \Delta Z_v$  seja constante e independente da temperatura. Da integração da equação (2.12) com esta hipótese obtém-se:

$$\ln P = A - \frac{B}{T} \quad (3.1)$$

onde  $B = \Delta H_v / R \Delta Z_v$

A equação (3.1) é chamada por vários autores de equação de Clapeyron(58). Pode ser utilizada na representação de dados de pressão de vapor em pequenos intervalos de temperatura, pois nestes casos, como  $\Delta H_v$  e  $\Delta Z_v$  são funções decrescentes com o aumento de temperatura, há um efeito compensatório, sendo válida a hipótese utilizada para integração. Não é adequada tanto para representação de dados de pressão de vapor em ampla faixa de temperatura, como para extrapolação dos dados

ajustados a temperaturas superiores ou inferiores às experimentais.

Antoine propôs, em 1888, uma modificação empírica da equação de Clapeyron, tornando possível sua utilização em faixa mais ampla de temperatura, pela introdução de uma terceira constante:

$$\ln P = A - \frac{B}{T+C} \quad (3.2)$$

Por ser extremamente simples e ter-se mostrado satisfatória para correlacionar dados de pressão de vapor entre 10 mmHg e 2 atm, de compostos polares ou apolares, a equação de Antoine tem seu uso amplamente difundido.

Vários autores (15,58) publicaram valores de suas constantes A, B e C para ampla gama de substâncias.

Pela integração da equação de Clausius-Clapeyron, admitindo-se que  $\Delta Z_v$  seja constante e que  $\Delta H_v$  seja função linear da temperatura, chega-se à correlação de Rankine-Kirchhof (27, 58):

$$\ln P = A + \frac{B}{T} + C \ln T \quad (3.3)$$

A equação (3.3) pode ser utilizada em faixa mais ampla de temperatura, mas falha na representação dos dados de pressão de vapor a altas temperaturas, onde as hipóteses de variação linear de  $\Delta H_v$  com a temperatura e de constância de  $\Delta Z_v$  estão muito distantes da realidade.

Embora não seja utilizada nos dias de hoje, a correlação de Rankine-Kirchhof constitui o arcabouço de outras cor

relações desenvolvidas posteriormente.

Até 1950, não se conhecia o aspecto da função pressão de vapor em todo domínio de temperatura (28,72).

A partir deste ano, em diversos trabalhos (52,68) , Thodos observou experimentalmente que o gráfico de  $\ln P$  contra  $1/T$  apresenta uma suave curvatura a temperaturas baixas e moderadas, e que esta curvatura é revertida a temperaturas próximas à temperatura crítica.

A Figura (3-1) mostra, de forma exagerada, o aspecto da curva  $\ln P \times 1/T$ , conforme observado por Thodos.

Em 1954, o trabalho de Waring (75) contribuiu para esclarecer o ligeiro formato em "S" da curva  $\ln P \times 1/T$ .

Waring observou que a função  $\Delta H_v / RT_c \Delta Z_v$ , para diversas substâncias, depende da temperatura conforme ilustrado na Figura (3-2). O ponto de mínimo, para a maioria dos compostos, ocorre entre as temperaturas reduzidas de 0,80 e 0,85.

Ambrose e outros (9) observaram que para substâncias que possuem baixa temperatura normal de ebulição o mínimo ocorre a valores inferiores de temperatura reduzida. Para os álcoois observaram a ocorrência do ponto de mínimo a temperaturas reduzidas entre 0,90 e 0,95, excetuando-se o etanol e o propanol, para os quais não se observa o ponto de mínimo da função  $\Delta H_v / RT_c \Delta Z_v$ .

Como a função  $\Delta H_v / RT_c \Delta Z_v$  apresenta um ponto de mínimo, tem-se que:

$$\frac{d}{dT_r} \left[ \frac{\Delta H_v}{RT_c \Delta Z_v} \right] = 0 \quad (3.4)$$

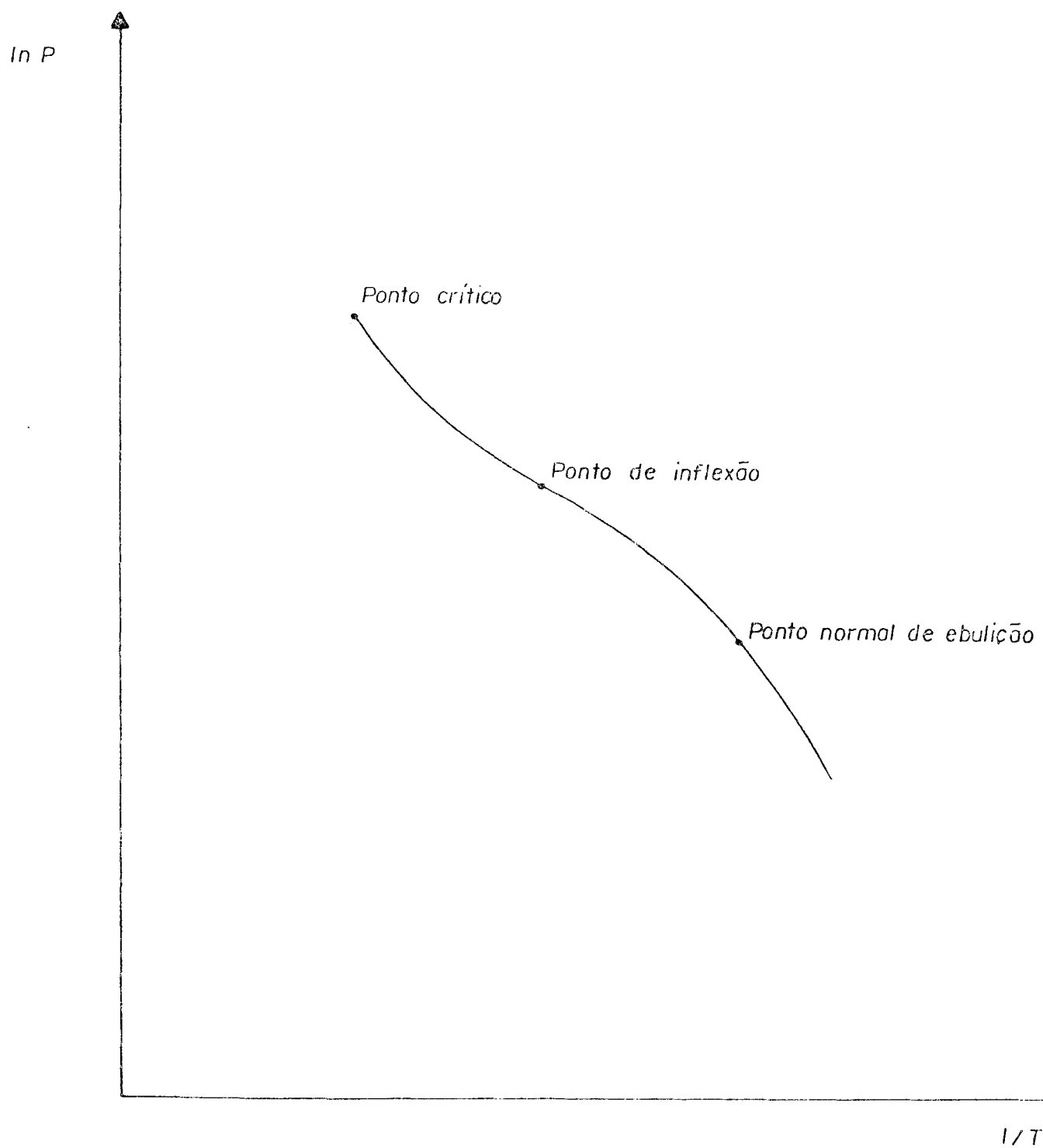


Figura 3-1

Gráfico esquemático de pressão de vapor em função da temperatura



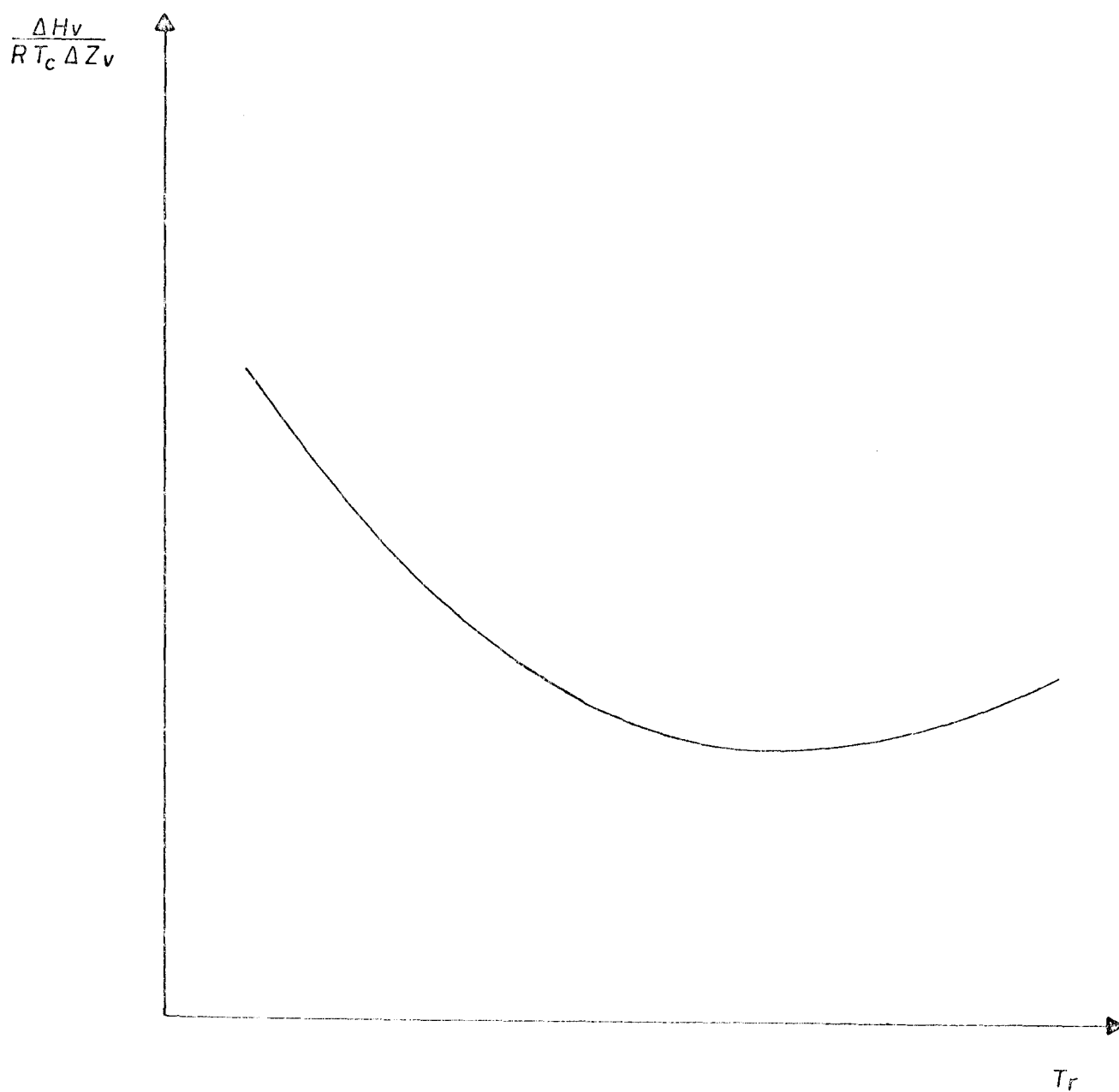


Figura 3-2

Gráfico da função  $\Delta H_v / R T_c \Delta Z_v$

Pela equação de Clausius-Clapeyron segue, então, que:

$$\frac{\Delta H_v}{RT_c \Delta Z_v} = - \frac{1}{T_c} \frac{d \ln P}{d(1/T)} \quad (3.5)$$

Deste modo, a condição de mínimo da função  $\Delta H_v/RT_c \Delta Z_v$  está relacionada com a mudança da curvatura da função  $\ln P \times 1/T$ , pois associando-se as equações (3.4) e (3.5), e lembrando que  $T_r = T/T_c$  e  $d(T_r) = - T_r^2 d(1/T_r)$ , tem-se:

$$\frac{d^2 \ln P}{d(1/T)^2} = 0 \quad (3.6)$$

que é a condição de ocorrência de um ponto de inflexão.

Portanto, para que uma correlação possa representar os dados de pressão de vapor, com precisão da ordem dos erros experimentais e em todo domínio de temperatura, é necessário que ela possa reproduzir o suave formato em "S" da curva  $\ln P \times 1/T$  e, conforme demonstrado por Waring (75), isto só é possível se a correlação possuir no mínimo quatro constantes ajustáveis.

Logo, as equações de Clapeyron, Antoine e Rankine-Kirchhof não são capazes de representar corretamente a curva de pressão de vapor em toda faixa de temperatura.

Uma das correlações mais simples para representar da dos de pressão de vapor em toda faixa de temperatura foi proposta por Riedel (60):

$$\ln P = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^6 \quad (3.7)$$

Riedel simplesmente adicionou a parcela  $DT^6$  à equação de Rankine-Kirchhof para levar em conta a mudança de curvatura a elevadas temperaturas.

O expoente 6 não é significativo e Waring (75) demonstrou que qualquer outro expoente, desde que superior a 2, pode ser utilizado sem que a correlação sofra alteração em sua precisão.

Em 1953, Frost e Kalkwarf (26) integraram a equação de Clausius-Clapeyron admitindo que  $\Delta H_v$  variasse linearmente com a temperatura e, ao invés de admitir  $\Delta Z_v$  constante, utilizaram a equação de estado de Van der Waals para prever a variação de volume na vaporização em função da temperatura. O resultado é uma correlação implícita em pressão:

$$\ln P = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DP/T^2 \quad (3.8)$$

O termo  $DP/T^2$  resultou extremamente adequado na representação do formato "S" da curva  $\ln P \times 1/T$ , o que faz com que a equação (3.8) seja considerada, por diversos autores (34,44,52,58), como a melhor correlação para dados de pressão de vapor, dentre aquelas que utilizam quatro constantes ajustáveis.

Doze anos depois, em 1965, Miller propôs a seguinte equação empírica (47):

$$\ln P = A + \frac{B}{T} + CT + DT^3 \quad (3.9)$$

A equação (3.9), embora contenha quatro constantes, não é adequada para correlacionar dados de pressão de vapor

em todo domínio de temperatura, apresentando precisão até 4 vezes inferior a outras correlações (44).

Thek e Stiel (67) introduziram dois termos adicionais à equação (3.9) com o objetivo de melhorar seu desempenho:

$$\ln P = A + \frac{B}{T} + CT + DT^2 + E \ln T + FT^n \quad (3.10)$$

A equação (3.10) por apresentar sete constantes ajustáveis normalmente não é utilizada para correlacionar dados de pressão de vapor, pois a complicação introduzida pelo elevado número de parâmetros não contribui significativamente para o aumento de precisão (44).

Recentemente, Gómez-Nieto e Thodos (27,28) propuseram uma correlação empírica com quatro constantes ajustáveis, sendo uma delas a expoente da temperatura no termo  $1/T$ :

$$\ln P = A + \frac{B}{T^C} + DT^7 \quad (3.11)$$

Segundo os autores a equação (3.11) é conveniente para representar os dados de pressão de vapor de qualquer tipo de substância. McGarry (44), testando a equação (3.11) para diversos tipos de compostos, mostrou que sua precisão é equivalente à da equação de Frost-Kalkwarf.

Encontram-se ainda na literatura duas correlações para dados de pressão de vapor derivadas de considerações cinéticas e estatísticas.

Uma delas, de 1974, foi desenvolvida por Abrams, Marsaldi e Prausnitz (1), baseada na teoria cinética de fluidos poliatômicos de Moelwyn-Hughes (48):

$$\ln P = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT + ET^2 \quad (3.12)$$

A equação (3.12) é considerada por Ambrose (11) como a melhor correlação para representação de dados de pressão de vapor. Abrams e outros (1) demonstraram que a equação (3.12) é a correlação que melhor extrapola dados de pressão de vapor a baixas temperaturas.

Uma outra correlação, baseada em considerações estatísticas, foi proposta por Wagner (73), na forma reduzida:

$$\ln P_r = \frac{1}{T_r} \left[ A(1-T_r) + B(1-T_r)^{3/2} + C(1-T_r)^3 + D(1-T_r)^6 \right] \quad (3.13)$$

McGarry, em artigo recente (44), testou a equação (3.13) obtendo desvios médios percentuais ligeiramente inferiores aos obtidos pela correlação de Frost-Kalkwarf.

Das correlações apresentadas, somente as correlações de Riedel, Miller, Frost-Kalkwarf, Thek-Stiel e Gómez-Nieto-Thodos permitiram a obtenção de métodos de predição de dados de pressão de vapor, a partir da determinação de suas constantes, em função de parâmetros ou constantes físicas conhecidos. Esta determinação é efetuada seguindo-se diferentes abordagens, descritas a seguir.

### 3.2 - Predição de dados de pressão de vapor

#### 3.2.1 - Geral

Para que uma correlação possa ser utilizada na predição de dados de pressão de vapor é necessário que suas constantes sejam determinadas a partir de parâmetros conhecidos.

Normalmente dois pontos da curva de saturação são conhecidos e utilizados para determinar duas constantes. São eles a temperatura e pressão críticas e a temperatura normal de ebulição que corresponde a pressão de 1,0 atm.

As outras constantes são muitas vezes determinadas por abordagens recursivas a dados experimentais existentes, ou são correlacionadas a parâmetros empíricos.

Em qualquer caso, para que um método de predição de dados de pressão de vapor seja preciso e aplicável a todo tipo de composto é necessário que ele esteja alicerçado numa correlação precisa, e que as constantes desta correlação sejam calculadas utilizando-se hipóteses e condições de validade comprovada para qualquer classe de substância.

Os diversos métodos de predição de dados de pressão de vapor encontrados na literatura são apresentados a seguir.

### 3.2.2 - Método de Riedel

Para determinar as constantes da equação (3.7) Riedel (60) definiu um parâmetro  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{d \ln P_r}{d \ln T_r} \quad (3.14)$$

Plank e Riedel (58) demonstraram, a partir de um estudo de dados experimentais de pressão de vapor, que:

$$\frac{d \alpha}{d T_r} = 0 \quad \text{para } T_r = 1 \quad (3.15)$$

Escrevendo a equação (3.7) na forma reduzida utili-

zando o ponto crítico como dado, correlacionando a constante  $D'$  ao parâmetro  $\alpha_c$  e aplicando a condição da equação (3.15), Riedel encontrou:

$$\ln P_r = A' - \frac{B'}{T} + C' \ln T_r + D' T_r^6 \quad (3.16)$$

onde  $A' = -35Q$ ,  $B' = -36Q$ ,  $C' = -42Q + \alpha_c$ ,  $D' = -Q$  e

$$Q = 0,0838 (3,758 - \alpha_c) \quad (3.17)$$

Conhecendo-se os valores das constantes críticas  $T_c$  e  $P_c$  e o valor de  $\alpha_c$  pode-se determinar pressões de vapor em função da temperatura utilizando-se as equações (3.17) e a equação (3.16).

O parâmetro  $\alpha_c$  pode ser calculado escrevendo-se as equações (3.17) e (3.16) para o ponto  $P = 1 \text{ atm}$  ( $P_r = 1/P_c$ ) e  $T = T_b$  ( $T_r = T_{br}$ ), obtendo-se:

$$\alpha_c = \frac{0,315 \psi_b + \ln P_c}{0,0838 \psi_b - \ln T_{br}} \quad (3.18)$$

onde:

$$\psi_b = -35 + \frac{36}{T_{br}} + 42 \ln T_{br} - T_{br}^6 \quad (3.19)$$

Deste modo, o método de Riedel permite a predição de pressão de vapor a partir do conhecimento de três parâmetros:  $T_c$ ,  $P_c$  e  $T_b$ .

### 3.2.3 - Método de Miller - Plank - Riedel

Miller (47) desenvolveu um método de predição de

pressão de vapor a partir da equação (3.9) utilizando o ponto crítico, a restrição de Plank-Riedel - equação (3.15) - e correlacionando o parâmetro  $\alpha_c$  ao parâmetro  $h$ , definido como:

$$h \equiv T_{br} \frac{\ln P_c}{1 - T_{br}} \quad (3.19)$$

Impondo estas condições à equação (3.9) escrita na forma reduzida Miller encontrou:

$$\ln P_r = - \frac{G}{T_r} \left[ 1 - T_r^2 + k (3+T_r)(1-T_r)^3 \right] \quad (3.20)$$

$$\text{onde } G = 0,4835 + 0,4605 h \quad (3.21)$$

A constante  $k$  pode ser determinada aplicando a equação (3.20) ao ponto normal de ebulição:

$$k = \frac{h/G - (1+T_{br})}{(3+T_{br})(1-T_{br}^2)} \quad (3.22)$$

Assim, conhecendo-se as constantes físicas  $T_c$ ,  $P_c$  e  $T_b$  pode-se prever pressões de vapor em função da temperatura utilizando-se as equações (3.19), (3.21), (3.22) e (3.20).

#### 3.2.4 - Método de Frost-Kalkwarf-Thodos

A equação (3.8) pode ser escrita na forma reduzida como:

$$\ln P_r = A + \frac{B}{T_r} + C \ln T_r + \frac{27}{64} \frac{P_r}{T_r^2} \quad (3.23)$$



onde a constante D, por estar relacionada à constante  $\underline{a}$  de Van der Waals, foi substituída por:

$$D = \frac{a}{R^2} = \frac{27}{64} \frac{T_c^2}{P_c} \quad (3.24)$$

Reynes e Thodos (59) observando o comportamento da equação (3.23) propuseram que:

$$C = 0,7816 B + 2,67 \quad (3.25)$$

Utilizando o ponto crítico como dado, pode-se eliminar a constante A na equação (3.23):

$$\ln P_r = B \left( \frac{1}{T_r} - 1 \right) + C \ln T_r + \frac{27}{64} \left( \frac{P_r}{T_r^2} - 1 \right) \quad (3.26)$$

Introduzindo-se o valor da constante C, definido pela equação (3.25), na equação (3.26) pode-se determinar a constante B, escrevendo-se a equação (3.26) para o ponto normal de ebulição:

$$B = \frac{\ln P_c + 2,67 \ln T_{br} + \frac{27}{64} \left[ 1/P_c T_{br}^2 - 1 \right]}{1 - 1/T_{br} - 0,7816 \ln T_{br}} \quad (3.27)$$

Conhecendo-se os valores de  $T_c$ ,  $P_c$  e  $T_b$  e utilizando-se as equações (3.27), (3.25) e (3.26) pode-se prever dados de pressão de vapor em função da temperatura.

### 3.2.5 - Método de Thek-Stiel

A equação (3.10) pode ser escrita na forma reduzida como:

$$\ln P_r = A + \frac{B}{T_r} + C T_r + D T_r^2 + E \ln T_r + F T_r^n \quad (3.28)$$

Derivando a equação (3.28) em relação a  $1/T_r$  e aplicando a igualdade estabelecida pela equação de Clausius-Clapeyron tem-se:

$$-\frac{d \ln P_r}{d(1/T_r)} = -B + E T_r + C T_r^2 + 2 D T_r^3 + F T_r^{n+1} = \frac{\Delta H_v}{RT_c \Delta Z_v} \quad (3.29)$$

Thek e Stiel (67) utilizaram a equação de Watson (76) com expoente 0,375 para calcular valores de  $\Delta H_v$  em função da temperatura. Os valores calculados foram identificados a uma série em  $T_r$  até grau 3, determinando-se deste modo os valores das constantes B, C, D e E.

As constantes A, F e n da equação (3.28) foram determinadas com a inclusão da restrição de Plank e Riedel e a partir da regressão de dados experimentais de pressão de vapor, chegando-se a:

$$\begin{aligned} \ln P_r = & A \left( 1,14983 - \frac{1}{T_r} - 0,11719 T_r - 0,03174 T_r^2 - \right. \\ & \left. - 0,375 \ln T_r \right) + (1,042 \alpha_c - 0,46284 A) \left[ \frac{T_r^n - 1}{n} + \right. \\ & \left. + 0,040 \left( \frac{1}{T_r} - 1 \right) \right] \end{aligned} \quad (3.30)$$

$$\text{onde } A = \frac{H_{vb}}{RT_c (1 - T_{br})^{0,375}} \quad \text{e } n = 5,2691 + 2,0753 A - 3,1758 h$$

A constante h é definida pela equação (3.19) e o va

lor da constante  $\alpha_c$  na equação (3.30) deve ser determinado in troduzindo a condição  $P_r = 1/P_c$  para  $T_r = T_{br}$ .

O método de Thek-Stiel é um método a quatro parâmetros pois além das constantes físicas  $T_c$ ,  $P_c$  e  $T_b$  necessita do valor da constante  $H_{vb}$ , a entalpia de vaporização a temperatura normal de ebulição.

Entretanto, valores experimentais de  $\Delta H_{vb}$  são dificilmente encontrados na literatura e devem ser estimados na maioria dos casos por correlações confiáveis.

### 3.2.6 - Método de Gómez-Nieto-Thodos

A equação (3.11) pode ser escrita na forma reduzida como:

$$\ln P_r = A + \frac{B}{T_r^C} + D T_r^7 \quad (3.31)$$

Gómez-Nieto e Thodos (27) determinaram que a constante C relaciona-se ao parâmetro h por:

$$C = 2,4186 - \frac{7,0109}{h} + \frac{380900}{h e^{123,21/h}} \quad (3.32)$$

Escrevendo-se a equação (3.31) para o ponto crítico chega-se a:

$$\ln P_r = B \left[ \frac{1}{T_r^C} - 1 \right] + D \left[ T_r^7 - 1 \right] \quad (3.33)$$

Utilizando a equação (3.33) na regressão de dados experimentais de pressão de vapor Gómez-Nieto e Thodos estabele

ceram a seguinte correlação:

$$D = - \frac{B}{49} \left[ 1 + 0,165 C^{5,52} \right] - \frac{2,07}{M^{2,18}} \quad (3.34)$$

onde M é o peso molecular da substância.

Com as equações (3.33) e (3.34) e introduzindo-se o ponto normal de ebulição determina-se a constante B por:

$$B = \left[ \ln P_c \right] / \left[ 1 - 1/T_{br}^C + (1 + 0,165 C^{5,52}) / 49 - \frac{2,07}{M^{2,18}} \right] (1 - T_{br}^7) \quad (3.35)$$

Conhecendo-se os valores de  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $T_b$  e M determina-se o valor de C através da equação (3.32). Com este valor, através das equações (3.34) e (3.35) determina-se os valores das constantes D e B, respectivamente, e deste modo, utilizando-se a equação (3.33), pode-se predizer dados de pressão de vapor em função da temperatura.

Do mesmo modo que o método de Thek-Stiel, o método de Gómez-Nieto-Thodos é um método a quatro parâmetros, sendo o peso molecular da substância o quarto parâmetro.

### 3.3 - Comparação dos métodos de predição de pressão de vapor

Reid e Prausnitz (58) compararam os diversos métodos de predição de pressão de vapor concluindo que os métodos de Riedel, Miller-Plank-Riedel, Frost-Kalkwarf-Thodos e Thek-Stiel são equivalentes na predição de dados de pressão de vapor entre 10 mmHg e a pressão crítica, tanto para compostos apolares ou levemente polares. Abaixo de 10 mmHg nenhum destes

quatro métodos prediz pressões de vapor com precisão. Nenhum deles é adequado na predição de dados de pressão de vapor de compostos polares, principalmente de compostos que apresentem associação por pontes de hidrogênio. Nestes casos, porém, o método de Thek-Stiel apresenta erros inferiores aos outros métodos.

O método de Gómez-Nieto-Thodos foi testado pelos autores (27) revelando-se equivalente ao método de Thek-Stiel se retirarmos os gases nobres da comparação efetuada. Deve-se salientar que Gómez-Nieto e Thodos compararam os dois métodos para os mesmos pontos experimentais utilizados na generalização das constantes de seu método proposto, o que naturalmente desfavorece o método de Thek-Stiel.

Neste trabalho escolheremos o método de Frost-Kalkwarf Thodos como exemplo de um método a três parâmetros, e o método de Thek-Stiel como exemplo de um método a quatro parâmetros, para comparação dos dois novos métodos de predição de dados de pressão de vapor propostos.

### 3.4 - Novos métodos de predição de dados de pressão de vapor

#### 3.4.1 - Geral

Todos os métodos apresentados falham ao predizer dados de pressão de vapor de compostos fortemente polares e que apresentam associação por pontes de hidrogênio pois as hipóteses e condições utilizadas para determinação das constantes não são válidas para estes tipos de compostos.

O próprio tipo de abordagem no desenvolvimento dos métodos de predição, que é sempre de alguma forma recursiva

aos dados experimentais para correlacionar as constantes entre si ou a outros parâmetros, induz ao desenvolvimento de métodos que se aplicam melhor a compostos apolares, para os quais há uma grande disponibilidade de dados experimentais de pressão de vapor.

Assim, a falta de dados experimentais de pressão de vapor de compostos fortemente polares impede a obtenção de métodos de predição para este tipo de composto.

Para fugir deste círculo vicioso é que se propõe neste trabalho dois novos métodos de predição de dados de pressão de vapor, que utilizam correlações mais genéricas e precisas possíveis de propriedades que podem ser relacionadas à pressão de vapor.

Um deles baseia-se na integração numérica da equação de Clausius-Clapeyron, utilizando-se correlações para determinar  $\Delta H_v$  e  $\Delta Z_v$  em função da temperatura e pressão.

Outro método tem como arcabouço a equação de Abrams-Massaldi-Prausnitz, equação (3.12), e foi desenvolvido a partir da generalização de suas cinco constantes por condições válidas a qualquer tipo de substância, sendo uma delas a equação de Clausius-Clapeyron aplicada ao ponto normal de ebulição.

Os dois novos métodos não são analíticos requerendo o uso de calculadoras programáveis ou microcomputadores para sua aplicação.

Porém, isto não deve ser entendido como desvantagem, visto que o acesso a este tipo de equipamento é cada vez mais facilitado ao engenheiro e sua utilização crescente permitirá predizer e correlacionar, de maneira mais precisa, dados de

interesse à engenharia, recorrendo-se às equações fundamentais que não poderiam antes ser utilizadas por não permitirem soluções analíticas.

Ainda, deve-se salientar que a utilização sistemática de métodos de predição de pressão de vapor analíticos, na geração de dados de pressão de vapor para diferentes compostos, necessitará, também, do uso de calculadoras programáveis ou microcomputadores.

### 3.4.2 - Integração numérica da equação de Clausius-Clapeyron

Para se integrar a equação de Clausius-Clapeyron é necessário ter-se expressões para  $\Delta H_v$  e  $\Delta Z_v$  em função da temperatura e pressão.

A integração numérica, ao contrário da analítica, não exige que as funções de  $\Delta H_v$  e  $\Delta Z_v$  sejam bem conformadas. Desta forma, pode-se escolher na literatura correlações generalizadas e mais abrangentes possíveis quanto ao tipo de substância e às faixas de validade de temperatura e pressão para o cálculo de  $\Delta H_v$  e  $\Delta Z_v$ .

Pode-se ainda, o que é conveniente, escolher correlações que necessitem para seu emprego do mínimo possível de parâmetros, facilmente encontrados na literatura.

Para cálculo de fator de compressibilidade da fase vapor escolheu-se a equação virial truncada após o segundo termo (57):

$$Z_v = 1 + \frac{B_r P_r}{T_r} \quad (3.36)$$

onde 
$$B_r = \frac{BP_c}{RT_c} .$$

O segundo coeficiente virial reduzido,  $B_r$ , é calculado pela correlação de Tsonopoulos (69,70) que, dentre as correlações existentes, melhor se aplica a compostos apolares e polares.

O cálculo de fator de compressibilidade da fase líquida é efetuado utilizando-se a correlação de Gunn e Yamada que representa com precisão compressibilidade de líquidos saturados, apolares e polares, até a temperatura reduzida de 0,99 (29).

A entalpia de vaporização é calculada, em função da temperatura, pela correlação de Watson (76), utilizando-se o expoente 0,375 conforme utilizado por Thek e Stiel e recomendado por diversos autores (58). Como a correlação de Watson exige, para seu emprego, o conhecimento de um valor de entalpia de vaporização a uma dada temperatura, utiliza-se a correlação de Vetere (58) para calcular a entalpia de vaporização a temperatura normal de ebulição.

O Apêndice A mostra, de forma condensada, as correlações de Tsonopoulos, Gunn e Yamada, Watson e Vetere nas formas utilizadas para cálculo.

A partir do emprego destas correlações a integração da equação de Clausius-Clapeyron, na forma reduzida da equação (2.12), é efetuada utilizando-se o método de Runge-Kutta de quarta ordem (38). Adotou-se como condição inicial a pressão de 1 atmosfera, que corresponde à temperatura normal de



ebulição. O intervalo de integração adotado de 0,001 mostrou-se adequado para todas substâncias testadas.

O diagrama de blocos ilustrando o algoritmo de cálculo é apresentado na Figura (3.3).

Os parâmetros exigidos pelo método de integração numérica são aqueles exigidos pelas correlações empregadas, no caso a temperatura e pressão críticas, a temperatura normal de ebulição, o fator acêntrico e o momento dipolar.

A Tabela (3-1) mostra os desvios médios em pressão obtidos para cada uma das substâncias estudadas, comparando-os aos desvios médios resultantes de aplicação dos métodos de Thek-Stiel e Frost-Kalkwarf-Thodos. Escolheu-se apresentar os resultados em forma de desvios devido a comparação ser efetuada a pressões baixas e moderadas. O desvio médio dividido pela média da faixa de pressão dá a idéia de erro médio porcentual.

Para evidenciar a superioridade do método de integração numérica são mostrados na Tabela (3-1) os desvios médios globais para 551 pontos experimentais retirados da literatura.

A precisão e a faixa de validade do método de integração numérica estão associadas à precisão e validade das correlações empregadas. Assim, embora a correlação de Tsonopoulos seja precisa na predição do segundo coeficiente virial em ampla faixa de temperatura, a equação virial limita a predição do fator de compressibilidade da fase vapor a densidades inferiores à metade da densidade crítica (57,58). Isto faz com que o método de integração numérica possa ser empregado até temperaturas reduzidas de 0,75 e 0,80, que corres

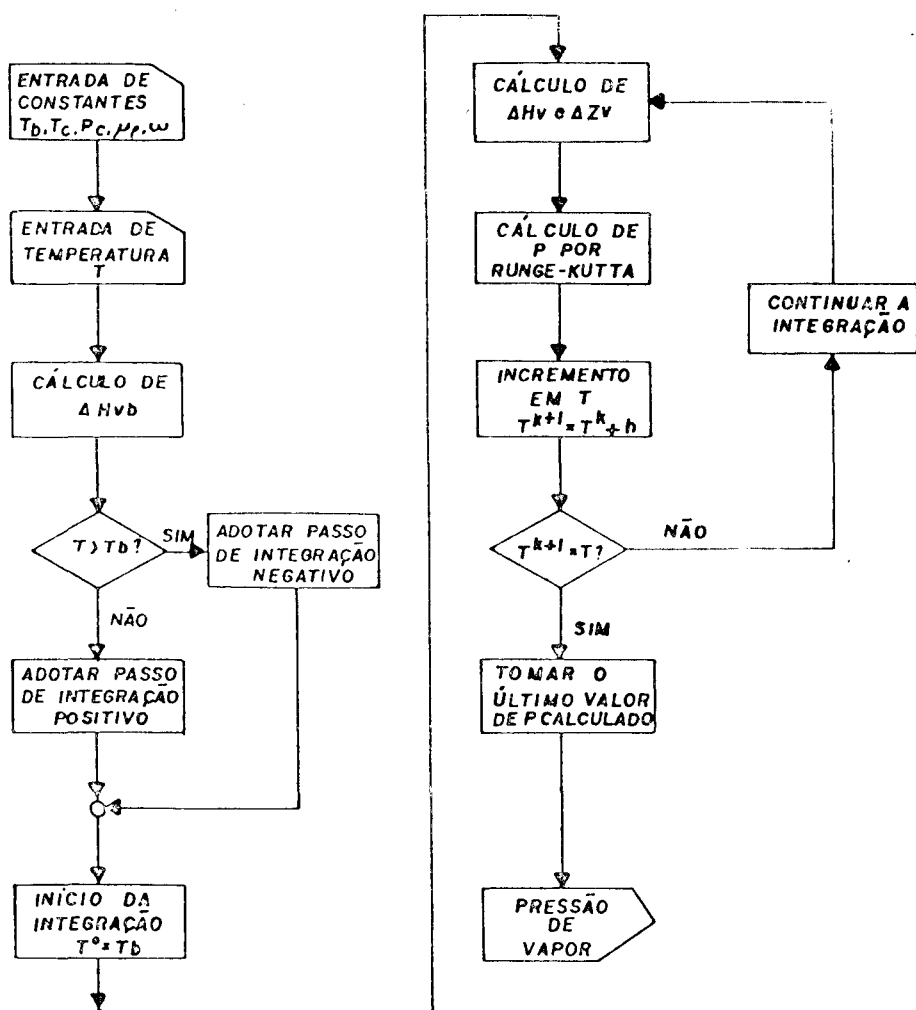


FIGURA 3-3  
DIAGRAMA DE BLOCOS DO MÉTODO  
DE PREDIÇÃO DE PRESSÃO DE VAPOR  
POR INTEGRAÇÃO NUMÉRICA

TABELA 3-1

DESVIOS MEDIOS EM PRESSAO OBTIDOS NO  
METODO DE INTEGRACAO NUMERICA (MMHG)

SUBSTANCIA	FAIXA DE PRESSAO (MMHG)	DESVIOS MEDIOS EM PRESSAO			REF.
		INT. NUM.	T-S	F-K-T	
1. AGUA (32)	149 - 7500	14,4	19,7	34,9	15
2. METANOL (27)	73 - 6400	29,5	25,7	26,6	7
3. ETANOL (27)	43 - 1345	1,7	1,0	1,7	7
4. PROPANOL (20)	153 - 1000	6,1	6,0	6,0	7
5. ETILENO GLICOL (23)	12 - 920	32,8	35,3	33,8	12
6. FORMALDEIDO (17)	21 - 760	4,2	5,8	6,4	15
7. ACETALDEIDO (11)	330 - 1260	6,0	8,6	9,0	15
8. ACETONA (32)	32 - 1960	2,5	3,4	3,8	6
9. ETHER ETILICO (23)	55 - 1520	2,7	2,1	2,0	4
10. ACETATO DE ETILA (17)	58 - 760	2,2	1,5	1,1	15
11. ETILENO (22)	15 - 2100	2,0	0,9	1,2	15
12. ACETILENO (27)	760 - 1800	4,0	1,1	1,2	15
13. N-PENTANO (22)	3 - 780	0,9	0,9	1,0	15
14. N-HEXANO (17)	87 - 780	0,8	0,8	0,6	15
15. ESTIRENO (17)	8 - 760	7,0	7,0	6,9	15
16. 1,3 BUTADIENO (13)	14 - 850	1,0	1,1	0,9	15
17. HEXAFLUORETANO (9)	300 - 780	1,5	1,6	1,6	15
18. 1,1 DICLOROETANO (16)	6 - 760	0,4	0,9	1,2	15
19. ACETATO DE VINILA (13)	98 - 760	0,4	0,5	0,9	15
20. BENZENO (20)	57 - 780	1,7	1,5	1,5	15
21. BUTILBENZENO (19)	48 - 780	0,6	0,5	0,8	15
22. NAFTALENO (24)	9 - 770	0,5	0,5	0,8	15
23. ANTRACENO (20)	48 - 760	4,3	4,3	4,6	15
24. ANILINA (8)	51 - 790	0,5	0,8	1,2	15
25. ACIDO ACETICO (28)	21 - 1500	9,7	10,5	11,3	15
26. ACIDO PROPIONICO (12)	21 - 760	6,0	5,7	5,1	15
27. ACIDO BUTIRICO (21)	1 - 760	5,4	6,0	6,3	15
28. ANIDRIDO ACETICO (14)	44 - 780	21,1	22,1	21,6	15

DESVIOS MEDIOS GLOBAIS (MMHG) : 6,8 7,0 8,0

TOTAL DE PONTOS EXPERIMENTAIS : 551

( ) PONTOS EXPERIMENTAIS

pondem, para a maioria das substâncias, a pressões de vapor da ordem de 10 atm.

A correlação de Watson com expoente 0,375, embora não adequada para representar dados de entalpia de vaporização de compostos fortemente polares (58), mostrou-se apropriada para o cálculo da relação  $\Delta H_v$  e  $\Delta Z_v$ . Isto pode ser explicado pelo fato da correlação de Watson prever entalpias de vaporização com desvio constante em relação aos valores experimentais e haver um efeito compensatório quando se calcula a relação  $\Delta H_v$  e  $\Delta Z_v$ .

Os excelentes resultados obtidos com compostos fortemente polares e que apresentam associação por pontes de hidrogênio indicam que o emprego da correlação de Watson neste método é adequado.

O método de integração numérica é inerentemente preciso, pois partindo de uma equação fundamental exata permite o uso de correlações generalizadas ampliando, portanto, a possibilidade de predição de dados de pressão de vapor de vasta gama de substâncias com maior confiabilidade.

#### 3.4.3 - Generalização da equação de Abrams-Massaldi-Prausnitz

A equação de Abrams-Massaldi-Prausnitz poderá ser utilizada na predição de dados de pressão de vapor se as suas cinco constantes puderem ser determinadas em função de parâmetros conhecidos.

Porém, antes de empregar a equação de Abrams-Massaldi-Prausnitz como o arcabouço de um novo método de predição, ve

rificou-se a precisão desta equação na representação de dados experimentais de pressão de vapor de diferentes tipos de compostos.

A Tabela (3-2) apresenta os erros médios percentuais obtidos na regressão de dados experimentais de pressão de vapor de compostos apolares e polares, com e sem associação por pontes de hidrogênio, comparando-os aos erros médios obtidos pela aplicação da equação de Frost-Kalkwarf.

Como pode ser observado na Tabela, a equação de Abrams-Massaldi-Prausnitz apresenta resultados iguais ou melhores aos da equação de Frost-Kalkwarf para a maioria das substâncias estudadas.

Escrevendo-se a equação de Abrams-Massaldi-Prausnitz na forma reduzida obtém-se:

$$\ln P_r = A + \frac{B}{T_r} + C \ln T_r + D T_r + E T_r^2 \quad (3.38)$$

Aplicando-se a equação (3.38) a definição do parâmetro  $\alpha$  de Riedel - equação (3.14) - chega-se a:

$$\alpha = \frac{-B}{T_r} + C + D T_r + 2 E T_r^2 \quad (3.39)$$

A condição de Plank-Riedel - equação (3.15) - aplicada à equação (3.39) permite a obtenção de uma primeira equação para relacionar as constantes:

$$B + D + 4 E = 0 \quad (3.40)$$

Escrevendo-se as equações (3.38) e (3.39) para o ponto crítico chega-se a mais duas equações correlacionando as

TABELA 3-2

COMPARACAO ENTRE AS CORRELACOES DE ABRAMS-  
MASSALDI-PRAUSNITZ E FROST-KALKWARF

SUBSTANCIA	ERROS MEDIOS (%)		
	A-M-P	F-K	REF.
Cloro	0,12	0,12	71
Acido Cloridrico	0,05	0,04	37
Hidrogenio	0,06	0,06	71
Agua	0,05	0,04	71
Acido Sulfurico	0,45	0,44	64
Nitrogenio	0,12	0,09	71
Monoxido de Carbono	0,29	0,30	71
Dioxido de Carbono	0,03	0,03	71
Formaldeido	0,65	0,69	15
Cloreto de Metila	0,63	0,59	36
Metano	0,34	0,36	71
Metanol	0,15	0,15	79
Etileno	0,59	0,81	17
1-1 Dicloroetano	0,16	0,16	15
Acetaldeido	0,41	0,38	18
Oxido de Etileno	0,11	0,15	40
Acido Acetico	0,14	0,02	71
Cloreto de Etila	0,27	0,27	40
Etano	0,11	0,10	25
Etanol	0,09	0,08	37
Etileno glicol	0,02	0,06	12
Acetona	0,11	0,08	6
Propanaldeido	0,16	0,20	62
n-Propanol	0,19	0,28	43
2-Propanol	0,69	0,42	10
Anidrido Maleico	0,75	0,74	77
1-3-Butadieno	0,28	0,27	15
Acetato de Vinila	0,08	0,37	15
n-Butiraldeido	0,14	0,20	15
i-Butiraldeido	0,06	0,06	16
2-Butanona	0,04	0,05	8
Acetato de Etila	0,03	0,04	37
n-Butanol	0,03	0,05	2
2-Butanol	0,16	0,22	3
2-Metil-1-Propanol	0,16	0,21	3
2-Metil-2-Propanol	0,06	0,07	3
Eter Etilico	0,11	0,11	37
3-Metil-2-Butanona	0,04	0,04	8
2-Pentanona	0,02	0,29	8
3-Pentanona	0,06	0,04	8
n-Pentanol	0,09	0,06	7
Benzeno	0,17	0,19	17
n-Octanol	0,04	0,13	7
n-Decanol	0,01	0,03	3
n-Dodecanol	0,05	0,06	3
Erro medio global (%)	0,17	0,18	
Total de pontos experimentais : 1090			

constantes:

$$A + B + D + E = 0 \quad (3.41)$$

$$e \quad - B + C + D + 2 E = \alpha_c \quad (3.42)$$

A equação (3.38) quando aplicada ao ponto normal de ebulição permite a obtenção de quarta correlação entre as constantes:

$$A + \frac{B}{T_{br}} + C \ln T_{br} + D T_{br} + E T_{br}^2 = - \ln P_c \quad (3.43)$$

Tem-se, portanto, quatro equações relacionando constantes A, B, C, D e E da equação de Abrams-Massaldi-Prausnitz. É necessário mais uma equação a fim de que seja possível calcular as cinco constantes.

Esta quinta equação pode ser obtida fazendo com que a equação (3.38) satisfaça a equação de Clausius-Clapeyron. Derivando a equação (3.38) em relação a  $1/T_r$  tem-se:

$$\frac{d \ln P_r}{d(1/T_r)} = B - C T_r - D T_r^2 - 2 E T_r^3 \quad (3.44)$$

Pela equação de Clausius-Clapeyron tem-se que:

$$- \frac{d \ln P_r}{d(1/T_r)} = \frac{\Delta H_v}{RT_c \Delta Z_v} \quad (3.45)$$

Associando-se as equações (3.44) e (3.45) chega-se, então, a:

$$- B + C T_r + D T_r^2 + 2 E T_r^3 = \frac{\Delta H_v}{RT_c \Delta Z_v} \quad (3.46)$$

Aplicando a equação (3.46) ao ponto normal de ebulição chega-se à quinta correlação entre as constantes A, B, D e E:

$$-B + C T_{br} + D T_{br}^2 + 2 E R_{br}^3 = \frac{\Delta H_{vb}}{RT_c \Delta Z_{vb}} \quad (3.47)$$

onde  $\Delta H_{vb}$  e  $\Delta Z_{vb}$  são as variações de entalpia e de compressibilidade de vaporização na temperatura normal de ebulição.

As equações (3.40), (3.41), (3.42), (3.43) e (3.47) são independentes e formam um sistema linear de equações cujas incógnitas são as constantes de equação (3.38).

Representando o sistema de equações na forma matricial tem-se:

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 1 & 4 \\ 1 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & 2 \\ 1 & 1/T_{br} & \ln T_{br} & T_{br} & T_{br}^2 \\ 0 & -1 & T_{br} & T_{br}^2 & 2T_{br}^3 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} A \\ B \\ C \\ D \\ E \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \alpha_c \\ -\ln P_c \\ \frac{\Delta H_{vb}}{RT_c \Delta Z_{vb}} \end{bmatrix}$$

Para que o sistema de equações seja resolvido é necessário que as constantes  $\alpha_c$ ,  $\Delta H_{vb}$  e  $\Delta Z_{vb}$  sejam determinadas em função de parâmetros conhecidos.

A constante  $\alpha_c$  pode ser determinada pela correlação de Miller (45) que necessita como parâmetros conhecidos a temperatura e pressão críticas e a temperatura normal de ebulição.

A correlação de Miller é válida tanto para compostos



apolares como polares e inclusive para compostos com forte as sociação intermolecular como ácidos carboxílicos.

A constante  $H_{vb}$  foi calculada pela correlação de Vetere, que segundo a referência (58) é a correlação que melhor se aplica a diferentes classes de substâncias.

Para se calcular  $\Delta Z_{vb}$  utilizou-se a correlação de Haggenmacher (30) que, embora não reproduza valores de  $\Delta Z_v$  a temperaturas superiores a temperatura normal de ebulição, pode ser usada na predição de valores de  $\Delta Z_v$  a baixas temperaturas (58). Devido ao fato dos valores de  $\Delta Z_{vb}$  situarem-se, para a maioria dos compostos, ao redor de 0,96, como será visto adiante, não se justifica o emprego de correlações mais complexas do que a correlação de Haggenmacher para sua determinação. A Tabela (3-3) mostra valores de  $\Delta Z_{vb}$  calculados pela correlação de Haggenmacher e pelo procedimento apresentado no método de integração numérica, indicando que os valores de  $\Delta Z_{vb}$  não diferem apreciavelmente dos valores experimentais.

No Apêndice B estão apresentadas as correlações de Miller e de Haggenmacher. A correlação de Vetere está apresentada no Apêndice A.

Conhecendo-se os valores das constantes críticas e da temperatura normal de ebulição pode-se, então, calcular  $\alpha_c$ ,  $\Delta H_{vb}$  e  $\Delta Z_{vb}$  utilizando-se as correlações de Miller, Vetere e Haggenmacher.

Resolvendo o sistema de equações pelo método de eliminação de Gauss, com pivotação total (38), determina-se os valores das constantes da equação de Abrams-Massaldi-Prausnitz e, a partir destes, pode-se predizer dados de pres-

TABELA 3-3

VARIAÇÃO DE COMPRESSIBILIDADE A TEMPERATURA  
NORMAL DE EBULIÇÃO

SUBSTANCIA	EXP	VIR	HAG	REF.
Cloro	0,978	0,972	0,964	71
Acido Cloridrico	0,943	0,962	0,968	37
Hidrogenio	0,889	0,913	0,814	71
Agua	0,984	0,978	0,988	71
Nitrogenio	0,950	0,951	0,933	71
Monoxido de Carbono	0,944	0,952	0,936	71
Cloreto de Metila	0,965	0,969	0,964	36
Metano	0,962	0,960	0,944	71
Metanol	0,944	0,965	0,978	79
Etileno	0,963	0,963	0,952	17
Etano	0,969	0,962	0,952	25
Etanol	0,966	0,963	0,975	37
n-Propanol	0,963	0,965	0,970	43
2-Propanol	0,954	0,959	0,968	10
Acetato de Etila	0,945	0,956	0,955	37
Eter Etilico	0,924	0,953	0,950	37
Benzeno	1,006	0,962	0,957	17
Erro medio global (%)		1,20	2,09	

são de vapor em função da temperatura.

A Figura (3-4) mostra o diagrama de blocos utilizado e a Tabela (3-4) apresenta os erros médios percentuais obtidos na predição de dados de pressão de vapor através da equação de Abrams-Massaldi-Prausnitz.

Pode-se notar na Tabela que este método proposto pode ser aplicado em toda faixa de temperatura, sendo mais preciso do que os métodos de Thek-Stiel e de Frost-Kalkwarf-Thodos na predição de dados de pressão de vapor de compostos polares, e de compostos que apresentam associação por pontes de hidrogênio como os álcoois e ácidos carboxílicos.

Para evidenciar a consistência termodinâmica do método de predição de pressão de vapor proposto a Figura (3-5) mostra, para a água, o gráfico da função  $\Delta H_v / RT_c \Delta Z_v$ , calculada a partir da equação (3.46) com os valores das constantes preditos.

Explica-se o bom desempenho do método proposto pelo fato da determinação das constantes da equação de Abrams-Massaldi-Prausnitz ser efetuada a partir de cinco condições válidas para qualquer classe de substância e, principalmente, pelo fato da equação de Abrams-Massaldi-Prausnitz possuir sólida base teórica sendo, conseqüentemente, extremamente adequada para reproduzir a curva de pressão de vapor em todo domínio de temperatura.

O método aqui proposto utiliza três parâmetros ( $T_c$ ,  $P_c$  e  $T_b$ ) e sua precisão está associada à validade das correlações utilizadas para o cálculo de  $\alpha_c$ ,  $\Delta H_{vb}$  e  $\Delta Z_{vb}$ .

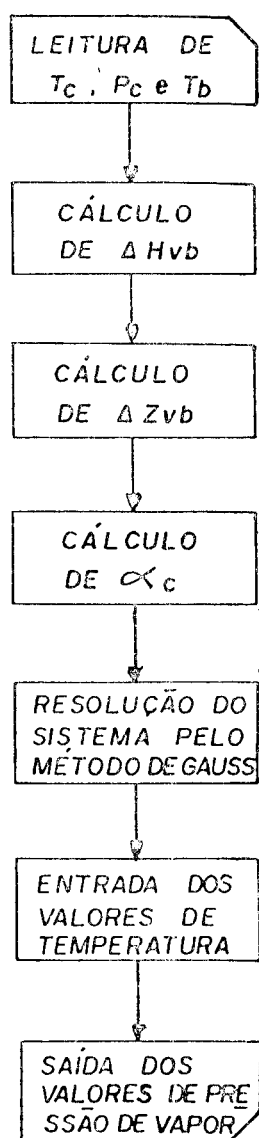


Figura 3-4

Diagrama de blocos do método de generalização das constantes da equação de Abrams-Massaldi-Prausnitz

RESULTADOS DO MÉTODO DE GENERALIZAÇÃO DAS CONSTANTES DA EQUAÇÃO  
DE ABRAMS - MASSALDI-PRAUSNITZ.

SUBSTANCIA	FAIXA DE TR	ERROS MEDIOS PORCENTUAIS			REF. BIBLIOG.
		A-M-P	T-S	F-K-T	
1. AGUA (66)	0,515-1,000	0,50	1,04	1,83	71
2. METANOL (31)	0,553-1,000	1,90	2,83	3,03	79
3. ETANOL (19)	0,681-1,000	1,40	1,18	1,72	37
4. PROPANOL (35)	0,640-1,000	3,50	2,92	3,39	43
5. BUTANOL (15)	0,782-1,000	4,60	4,86	5,45	2
6. 2-BUTANOL (30)	0,636-1,000	4,30	4,08	4,31	3
7. 2-METIL-1-PROPANOL (41)	0,626-1,000	4,60	4,40	4,70	3
8. 2-METIL-2-PROPANOL (26)	0,652-1,000	4,20	3,93	4,20	3
9. ACETONA (47)	0,510-1,000	1,40	1,76	2,03	6
10. 2-BUTANONA (17)	0,590-1,000	0,60	0,47	0,52	8
11. 2-PENTANONA (17)	0,596-1,000	0,40	0,56	0,61	8
12. 3-PENTANONA (18)	0,580-0,685	0,19	0,06	0,12	8
13. 3-METIL-2-BUTANONA (19)	0,594-0,680	0,28	0,34	0,38	8
14. FORMALDEIDO (17)	0,476-0,623	3,00	6,30	7,30	15
15. ACETALDEIDO (11)	0,592-0,667	1,70	1,70	1,80	15
16. PROPANALDEIDO (10)	0,586-0,648	0,80	0,90	1,00	62
17. BUTIRALDEIDO (9)	0,580-0,663	2,09	2,61	2,75	15
18. ACIDO ACETICO (28)	0,512-0,700	4,67	7,30	8,20	15
19. ACIDO PROPIONICO (12)	0,539-0,674	3,58	7,54	6,11	15
20. ACIDO BUTIRICO (21)	0,460-0,700	2,40	13,8	15,8	15
21. FORMATO DE METILA (20)	0,626-1,000	0,69	1,11	0,90	37
22. FORMATO DE ETILA (21)	0,644-1,000	0,60	1,00	0,85	37
23. FORMATO DE PROPILA (20)	0,658-1,000	0,57	0,50	0,31	37
24. ACETATO DE METILA (20)	0,652-1,000	0,38	0,54	0,41	37
25. ACETATO DE ETILA (20)	0,669-1,000	0,20	0,51	0,39	37
26. PROPANATO DE METILA (22)	0,665-1,000	0,19	0,57	0,45	37
27. BUTIRATO DE METILA (21)	0,678-1,000	0,76	0,19	0,31	37
28. ACETATO DE VINILA (13)	0,562-0,659	0,58	0,76	1,00	15
29. METIL-ETIL ETER (18)	0,641-1,000	2,37	2,94	2,71	15
30. ETER METILICO (19)	0,624-1,000	2,68	2,10	2,33	15
31. ETER ETILICO (19)	0,659-1,000	0,67	0,43	0,31	37
32. METANO (30)	0,477-1,000	1,40	0,75	0,60	71
33. ETANO (18)	0,491-1,000	0,90	0,54	0,31	25
34. ETILENO (22)	0,600-1,000	0,96	0,60	0,76	17
35. PROPANO (19)	0,512-1,000	0,50	0,65	0,35	17
36. CICLOPROPANO (23)	0,737-1,000	0,50	0,97	0,57	42
37. N-PENTANO (23)	0,662-1,000	0,81	0,56	0,40	61
38. BENZENO (48)	0,553-1,000	0,70	0,29	0,29	17
39. ANTRACENO (20)	0,562-0,700	1,77	3,04	3,33	15
40. DIOXIDO DE ENXOFRE (23)	0,750-1,000	0,52	0,77	0,48	39
41. OXIDO DE NITROGENIO (17)	0,785-1,000	0,48	0,82	0,49	20
42. MONOXIDO DE CARBONO (26)	0,513-1,000	1,27	1,25	0,85	71
43. NITROGENIO (64)	0,507-1,000	0,95	0,92	0,43	71
44. AMONIA (22)	0,493-1,000	0,87	0,58	0,07	25
45. SULFETO DE HIDROGENIO (13)	0,759-1,000	0,37	0,48	0,22	61
46. HEXAFLUORETANO (9)	0,615-0,670	0,58	0,39	0,41	15
47. METIL MERCAPTANO (21)	0,594-1,000	0,41	0,85	0,66	37
48. FOSFOGENIO (20)	0,618-1,000	1,06	1,09	0,94	37
49. ANILINA (8)	0,538-0,656	1,06	0,49	0,90	15
50. DIETILAMINA (19)	0,662-1,000	0,98	1,37	1,16	37

ERROS MEDIOS GLOBAIS (%)

1,36 1,93 2,02

TOTAL DE PONTOS EXPERIMENTAIS : 1147

( ) PONTOS EXPERIMENTAIS

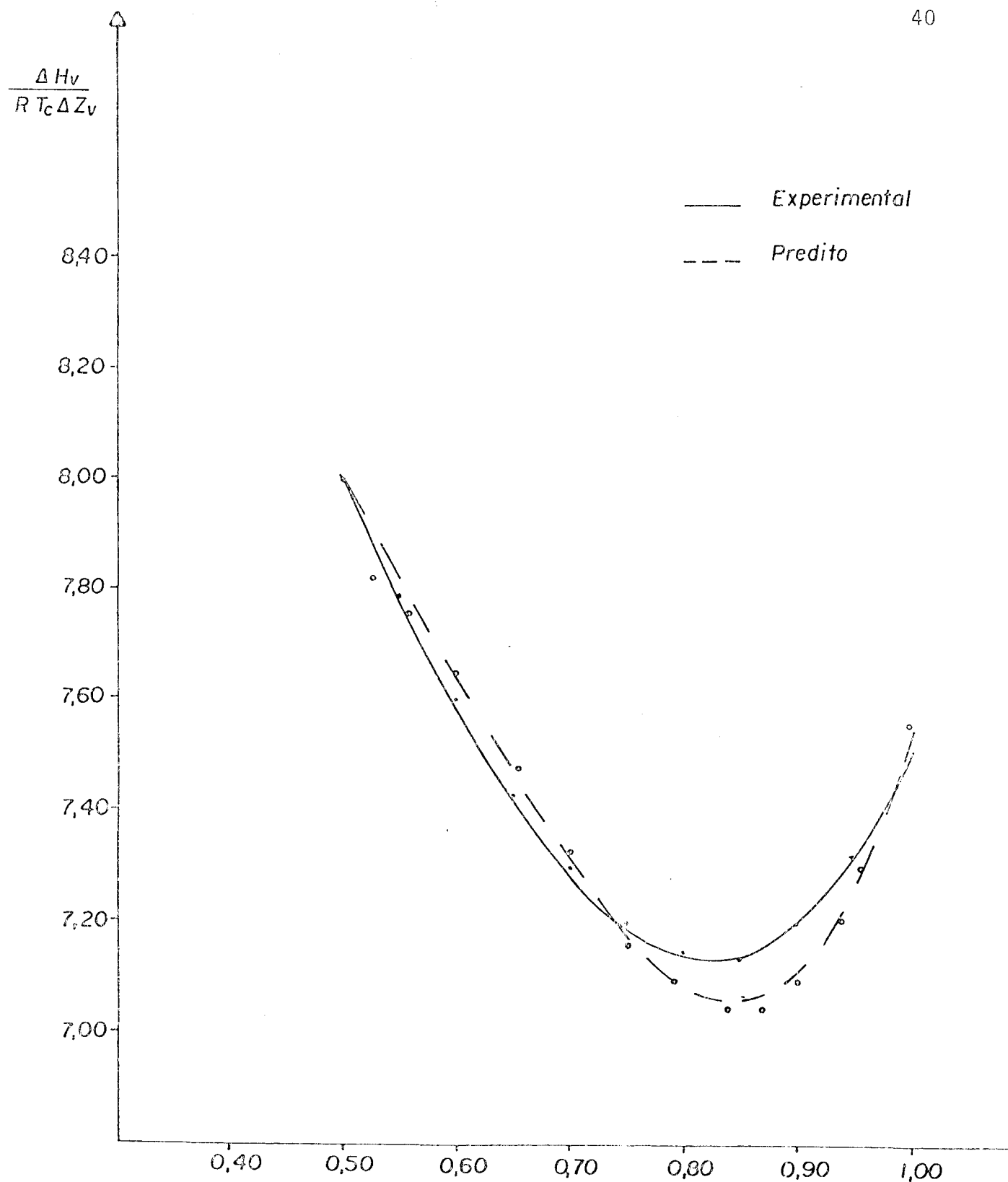


Figura 3-5

Gráfico da função  $\Delta H_v / R T_c \Delta Z_v$

A constante  $\Delta H_{vb}$  está intimamente relacionada ao caráter polar e ao grau de associação intermolecular das substâncias e o emprego de seu valor correto é fundamental na predição de dados de pressão de vapor de compostos fortemente polares.

Assim, se houver disponibilidade de dado de  $\Delta H_{vb}$  para o composto de interesse, pode-se utilizar este dado transformando o método proposto em um método a quatro parâmetros e aumentando sua precisão.

## 4. CORRELAÇÃO E GERAÇÃO DE DADOS DE ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO

### 4.1 - Geral

A entalpia de vaporização pode ser calculada a partir da equação de Clausius-Clapeyron por:

$$\Delta H_v = - R \Delta Z_v \frac{d \ln P}{d(1/T)} \quad (4.1)$$

Portanto, conhecendo-se a curva de saturação pode-se calcular sua derivada,  $d \ln P / d(1/T)$ , a cada temperatura e estimando-se  $\Delta Z_v$  nas mesmas temperaturas, pode-se calcular valores de  $\Delta H_v$  através da equação (4.1).

Este procedimento para cálculo de entalpia de vaporização é inerentemente o mais preciso, desde que se consiga boas estimativas de  $\Delta Z_v$ .

Não há na literatura disponibilidade de dados experimentais de entalpia de vaporização, a não ser para os compostos inorgânicos mais tradicionais, devido principalmente às dificuldades experimentais e ao alto custo de sua determinação.

A maioria dos valores "experimentais" de entalpia de vaporização encontrados na literatura são, na realidade, valores gerados a partir da equação (4.1), utilizando-se dados de pressão de vapor e de fatores de compressibilidade, tanto experimentais como preditos.

Uma outra forma de cálculo de entalpia de vaporização é através da correlação de Watson (76). Esta correlação é a que melhor representa a variação de  $\Delta H_v$  com a temperatura,



principalmente a temperaturas superiores à temperatura normal de ebulição (58). Portanto, se for conhecido um valor de  $\Delta H_v$  a uma dada temperatura, pode-se calcular valores de  $\Delta H_v$  a outras temperaturas, utilizando-se a correlação de Watson:

$$H_{v2} = H_{v1} \left[ \frac{1 - T_{r2}}{1 - T_{r1}} \right]^n \quad (4.2)$$

O uso da equação (4.2) apresenta como inconveniente o fato do expoente  $n$  não ser necessariamente o mesmo para qualquer classe de substância. O valor  $n = 0,375$  é adequado à maioria dos compostos apolares e alguns compostos fracamente polares (58).

Diversos autores (58) tentaram correlacionar o expoente  $n$  a outros parâmetros mas sem sucesso.

Vários outros métodos para predição de entalpia de vaporização, baseados na teoria dos estados correspondentes, podem ser encontrados na literatura mas não são aplicáveis a compostos polares (58).

Deste modo, é sempre recomendável que a predição de dados de entalpia de vaporização de compostos de qualquer natureza seja efetuada utilizando-se a equação (4.1), seguindo-se diferentes procedimentos que dependerão dos seguintes casos:

- a) disponibilidade de dados de pressão de vapor e de volumes do líquido e do vapor saturados em toda faixa de interesse.
- b) disponibilidade de dados de pressão de vapor apenas.
- c) inexistência de dados de pressão de vapor.

O caso a implica no uso direto da equação (4.1) bas-

tando que os dados de pressão de vapor disponíveis sejam dados por equações que permitam correlacioná-los em ampla faixa de temperatura. Pode-se para isto utilizar as equações de Frost-Kalkwarf ou de Abrams-Massaldi-Prausnitz.

Os valores de  $d \ln P / d(1/T)$  devem ser calculados analiticamente a partir da derivada da equação ajustada.

A partir dos dados experimentais de volumes do líquido e do vapor saturados pode-se calcular valores de  $\Delta Z_v$  e a partir da equação (4.1) são calculados valores de  $\Delta H_v$  nas temperaturas de interesse.

Os casos b e c são os mais freqüentes. Geralmente não há disponibilidade de dados volumétricos, devido às dificuldades experimentais envolvidas, e algumas vezes não há também disponibilidade de dados experimentais de pressão de vapor. A literatura é omissa na orientação de procedimentos nestes casos.

Apresenta-se em seguida uma metodologia para determinar, nestes casos, entalpias de vaporização de compostos apolares e polares utilizando-se a equação de Clausius-Clapeyron.

#### 4.2 - Metodologia proposta para geração de dados de entalpia de vaporização.

Quando não houver disponibilidade de dados de volumes do líquido e do vapor saturado (caso b) devem ser utilizadas correlações que possam prever estes dados.

Dados de volume do líquido saturado podem ser preditos satisfatoriamente por diversas correlações (58), dentre elas a correlação de Gunn e Yamada (29).

Dados de volume do vapor saturado são mais difíceis de serem estimados. A melhor maneira de se prever dados de volume do vapor de forma precisa para compostos apolares e polares é utilizando a equação de estado na forma virial, truncada no segundo coeficiente. O segundo coeficiente virial deve ser estimado pela correlação de Tsonopoulos (69,70), que é a melhor correlação existente na literatura, aplicável tanto a compostos apolares como polares, inclusive a compostos que apresentem associação por pontes de hidrogênio.

Porém, a equação virial truncada no segundo coeficiente, pelos motivos apresentados na seção 3.4.1, permite a determinação de dados de volumes até temperaturas reduzidas de 0,75. Logo, a utilização desta correlação limitaria a predição de dados de entalpia de vaporização até este valor de temperatura reduzida.

Para contornar este problema propõe-se neste trabalho o procedimento ilustrado do diagrama de blocos de Figura (4.1).

Dados de pressão de vapor disponíveis são ajustados por uma correlação confiável, como por exemplo a equação de Abrams-Massaldi-Prausnitz.

A partir da equação são calculados valores de  $d \ln P / d(1/T)$  entre as temperaturas reduzidas de 0,50 e 0,70. Para este mesmo intervalo de temperatura, onde é válida a aplicação da equação virial truncada no segundo coeficiente, são preditos os volumes do líquido e do vapor saturados e com estes valores calcula-se os valores de  $\Delta Z_v$ .

Através da equação (4.1) podem ser gerados dados de

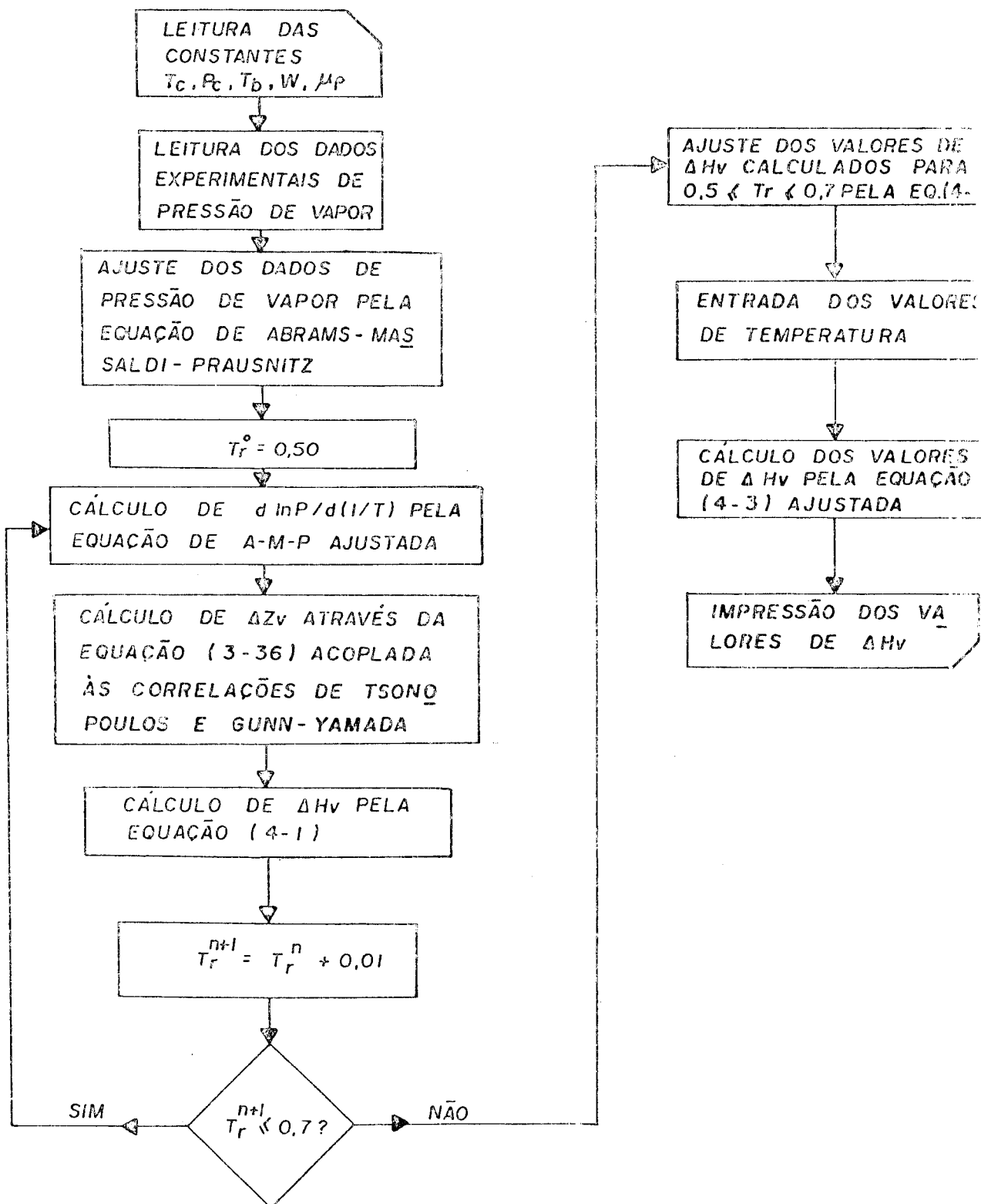


Figura 4-1

Diagrama de blocos da metodologia propos\_  
ta para predição de entalpia de vaporização

entalpia de vaporização no intervalo de temperatura reduzida de 0,50 a 0,70.

Os dados assim gerados são ajustados por uma correlação de dois parâmetros, do tipo da correlação de Watson, conhecida como correlação de Thiesen (56):

$$\Delta H_v = A (1 - T_r)^n \quad (4.3)$$

A determinação dos parâmetros A e n da equação permite que os dados de entalpia de vaporização sejam extrapolados a valores superiores de temperatura.

A Tabela (4-1) ilustra o procedimento proposto, comparando os erros percentuais obtidos pela extrapolação de dados de entalpia de vaporização aos erros médios obtidos quando se aplica a correlação de Watson acoplada à correlação de Vetere.

A Tabela (4-2) apresenta os erros médios percentuais obtidos ao se calcular entalpias de vaporização, para diversos compostos apolares e polares, nas faixas de temperatura baixa e moderada.

Pode-se notar pela observação das Tabelas a elevada precisão dos resultados obtidos pela metodologia proposta.

Quando não houver também disponibilidade de dados de pressão de vapor (caso c) estes podem ser preditos por um método adequado à substância em questão.

Recomenda-se, neste caso, que o método de predição de pressão de vapor baseado na generalização da equação de Abrams-Massaldi-Prausnitz, proposto neste trabalho, seja utilizado.

TABELA 4-1

ERROS PORCENTUAIS OBTIDOS NA EXTRAPOLACAO DE DADOS  
DE ENTALPIAS DE VAPORIZACAO DO ETANOL GERADOS ATE  
O VALOR TR = 0,70.

HV		ERROS PORCENTUAIS	
TR	(CAL/MOL)	METODO PROPOSTO	METODO DE WATSON
	REF. (63)		
0,85	6987,4	0,81	0,69
0,88	6219,6	1,96	2,48
0,96	4248,8	1,35	4,25
0,97	3532,1	1,94	6,00
0,99	2815,4	-2,32	3,20
ERROS MEDIOS		1,68	3,32

ERROS PORCENTUAIS OBTIDOS NA EXTRAPOLACAO DE DADOS  
DE ENTALPIAS DE VAPORIZACAO DO BENZENO GERADOS ATE  
O VALOR TR = 0,70.

HV		ERROS PORCENTUAIS	
TR	(CAL/MOL)	METODO PROPOSTO	METODO DE WATSON
	REF. (17)		
0,85	5168,5	0,54	1,33
0,88	4773,6	0,13	1,03
0,90	4474,2	-0,20	0,80
0,95	3502,1	-1,30	0,07
0,98	2517,0	-0,90	0,95
ERROS MEDIOS		0,61	0,84

TABELA 4-2

METODOLOGIA PROPOSTA PARA GERACAO DE DADOS DE ENTALPIA DE VAPORIZACAO (CASO B)

ERROS MEDIOS (%)			
SUBSTANCIA	METODO PROPOSTO	METODO DE WATSON	REF. BIBLIOG.
1. METANOL (6)	0,33	7,60	24,73
2. ACETONA (5)	0,29	2,84	51
3. PROFANALDEIDO (4)	1,83	3,25	5
4. N-PROPANOL (4)	1,51	3,21	73
5. 2-PROPANOL (7)	0,88	3,65	31,73
6. ACETATO DE ETILA (15)	0,42	0,46	19,65
7. N-BUTANOL (3)	0,10	6,80	21
8. 2-BUTANOL (3)	0,41	7,34	13
9. 2-METIL-1-PROPANOL (3)	0,38	6,80	22
10. 2-METIL-2-PROPANOL (5)	1,93	6,60	14
11. ETHER ETILICO (4)	1,21	0,12	23
12. 3-METIL-2-BUTANONA (4)	0,29	1,17	32
13. 3-PENTANONA (4)	0,12	0,60	32
14. N-PENTANOL (4)	0,75	6,08	22
15. BENZENO (3)	2,72	1,10	78

ERROS MEDIOS GLOBAIS (%)      0,74      3,37

( ) PONTOS EXPERIMENTAIS

TOTAL DE PONTOS EXPERIMENTAIS : 60

Assim, seguindo-se o mesmo procedimento do caso b pode-se calcular valores de entalpia de vaporização a partir da predição  $\Delta Z_v$  e de  $d \ln P / d(1/T)$ .

A Tabela (4-3) apresenta os erros médios percentuais obtidos utilizando-se este procedimento.

Os excelentes resultados obtidos no emprego desta metodologia podem ser explicados pela utilização de uma equação fundamental associada a correlações precisas para os diversos tipos de compostos. Deste modo, obtém-se maior confiabilidade na predição de entalpias de vaporização evitando-se o uso de correlação de Watson que, embora simples e adequada para compostos apolares, não pode ser utilizada na predição de entalpias de vaporização de compostos polares.

A maior limitação na predição de entalpia de vaporização de compostos polares, utilizando-se a equação de Clausius Clapeyron, reside no fato de não existirem correlações generalizadas que possam estimar com precisão dados de volume do vapor saturado em toda faixa de temperatura.

A metodologia proposta neste trabalho mostrou-se satisfatória para contornar esta limitação.

Os altos erros percentuais encontrados na Tabela (4-3) para álcoois devem-se ao fato da pobre predição do vapor de  $\Delta H_{vb}$ , pela correlação de Vetere, valor utilizado tanto no método de Watson como no método proposto.

5505/BC



TABELA 4-3

METODOLOGIA PROPOSTA PARA GERACAO DE DA  
DOS DE ENTALPIA DE VAPORIZACAO (CASO C)

ERROS MEDIOS (%)			
SUBSTANCIA	METODO PROPOSTO	METODO DE WATSON	REF. BIBLIOG.
1. METANOL (6)	4,42	7,10	24,73
2. ACETONA (5)	1,00	2,64	51
3. PROPANALDEIDO (4)	1,00	3,25	5
4. N-PROPANOL (4)	6,84	3,21	73
5. 2-PROPANOL (7)	5,79	3,35	31,73
6. ACETATO DE ETILA (15)	1,48	0,46	19,65
7. N-BUTANOL (3)	7,87	6,80	21
8. 2-BUTANOL (3)	0,76	7,34	13
9. 2-METIL-1-PROPANOL (3)	8,22	6,60	22
10. 2-METIL-2-PROPANOL (5)	7,67	6,60	14
11. ETER ETILICO (4)	0,82	0,12	23
12. 3-METIL-2-BUTANONA (4)	1,65	1,17	32
13. 3-PENTANONA (4)	2,16	0,60	32
14. N-PENTANOL (4)	8,44	6,88	22
15. BENZENO (3)	1,57	1,10	78
ERROS MEDIOS GLOBAIS (%)	4,00	3,37	

( ) PONTOS EXPERIMENTAIS

TOTAL DE PONTOS EXPERIMENTAIS : 60

## 5. CORRELAÇÃO E PREDIÇÃO DE DADOS DE VOLUMES DO LÍQUIDO E DO VAPOR SATURADOS

### 5.1 - Geral

O uso da equação de Clausius-Clapeyron, no desenvolvimento de métodos de predição de dados de pressão de vapor e de entalpia de vaporização, requer que dados de volumes do líquido e do vapor saturados possam ser estimados a partir de parâmetros conhecidos.

Dados de volumes de líquidos saturados podem ser preditos por meio de diversas correlações. Reid e Prausnitz (58) apresentam uma revisão das correlações existentes e recomendam a correlação de Gunn e Yamada (29) para predição de dados de volumes de líquidos saturados. A correlação de Gunn e Yamada necessita como parâmetros conhecidos a temperatura e pressão críticas e o fator acêntrico. É, portanto, uma correlação a três parâmetros, sendo satisfatória para prever dados de volumes do líquido saturado de compostos apolares e polares.

Dados volumétricos de gases e vapores podem ser determinados por diferentes tipos de correlações (58).

São comumente determinados por equações de estado analíticas, que se constituem em relações algébricas entre pressão, temperatura e volume molar.

As equações de estado servem essencialmente a três objetivos:

- a) correlação de dados P-V-T e diferenciação - integração destes dados para o cálculo de propriedades derivadas.

- b) predição de propriedades da fase gasosa de substâncias puras e de suas misturas a partir de um número mínimo de dados experimentais.
- c) predição de equilíbrio líquido-vapor de misturas, especialmente a altas pressões.

Infelizmente, não existe na literatura uma única equação de estado capaz de atingir estes três objetivos para qualquer classe de substância. Além disso, não existe também uma única equação de estado cujos parâmetros sejam generalizados e que possa ser utilizada na predição de dados de volumes da fase gasosa de compostos apolares e polares.

A única forma de preencher, ainda que parcialmente, esta lacuna é o emprego da equação virial, equação (3.36), pois existem diversas correlações na literatura que permitem prever dados de segundo coeficiente virial, tanto de compostos apolares quanto de polares.

Apresenta-se, neste capítulo, uma revisão bibliográfica dos diversos métodos existentes na literatura para predição de dados de segundo coeficiente virial.

## 5.2 - Predição de dados de segundo coeficiente virial

A primeira correlação generalizada desenvolvida com sucesso para predição de dados de segundo coeficiente virial é devida a Pitzer e Curl (54):

$$\frac{B}{R T_c} P_c = f^0(T_r) + \omega f^1(T_r) \quad (5.1)$$

onde  $f^0$  e  $f^1$  são funções da temperatura reduzida.

A equação (5.1) é apenas adequada para predição de dados de segundo coeficiente virial de compostos apolares.

O'Connell e Prausnitz (50) estenderam a validade da equação (5.1), acrescentando mais termos e parâmetros que se relacionam aos efeitos de associação e polaridade. Propuseram a seguinte correlação:

$$\frac{B}{R} \frac{P_c}{T_c} = f^0(T_r) + \omega_h \cdot f^1(T_r) + f^2(T_r, \mu_r) - \eta f^3(T_r) \quad (5.2)$$

onde  $\omega_h$  é o fator acêntrico definido para substâncias polares como sendo o fator acêntrico de seu composto homomorfo, ou seja, de um composto apolar que apresente a mesma forma e tenha o mesmo tamanho.

O parâmetro  $f^2$  é função da temperatura reduzida e do momento dipolar reduzido  $\mu_r$ , definido como:

$$\mu_r = \frac{10^5 \mu^2 P_c}{T_c^2} \quad (5.3)$$

O parâmetro  $\eta$  é empírico e deve ser determinado para cada substância, sendo o responsável para levar em conta os efeitos de associação.

A equação (5.2) não é generalizada pois o parâmetro  $\eta$  não pode ser correlacionado a outros parâmetros facilmente disponíveis. Apresenta, também, o inconveniente da escolha do composto homomorfo ser, na maioria das vezes, muito difícil por existirem mais de uma substância com a mesma morfologia.

Halm e Stiel (33) propuseram uma outra forma de entender a correlação de Pitzer e Curl e compostos polares, a partir do parâmetro polar :

$$\frac{B}{R T_c} P_c = f^0 + \chi f^1 + \omega f^2 + \chi^2 f^3 + \omega^2 f^4 + \omega \chi f^5 \quad (5.4)$$

onde os coeficientes  $f^n$  da equação (5.4) são função da temperatura reduzida e foram tabelados por Halm e Stiel.

O parâmetro polar  $\chi$  é definido em termos do fator acêntrico e da pressão de vapor a temperatura reduzida de 0,6 pela seguinte equação:

$$\chi = \ln P_r \Big|_{T_r = 0,6} + 1,552 + 1,7 \omega \quad (5.5)$$

A equação (5.4) não é confiável para predição de valores de segundo coeficiente virial de compostos polares (66, 69) e apresenta como limitação o fato dos coeficientes  $f^n$  serem tabelados numa faixa restrita de temperatura reduzida.

Tsonopoulos (69,70) propôs uma extensão mais simples da correlação de Pitzer e Curl, com a introdução de um termo polar:

$$\frac{B}{R T_c} P_c = f^0(T_r) + \omega f^1(T_r) + f^2(T_r, \mu_r) \quad (5.6)$$

onde os coeficientes  $f^0$  e  $f^1$  são função da temperatura reduzida e o coeficiente  $f^2$  é definido como:

$$f^2 = \frac{a}{T_r^6} - \frac{b}{T_r^8} \quad (5.7)$$

O parâmetro  $\underline{b}$  tem valor nulo para compostos que não apresentem associação por pontes de hidrogênio.

Os parâmetros  $\underline{a}$  e  $\underline{b}$  foram correlacionados por Tsonopoulos ao momento dipolar reduzido, definido pela equação (5.3).

Os valores do parâmetro  $\underline{a}$  de cetonas, éteres, nitrilas, monohalogenados e aldeídos puderam ser relacionados satisfatoriamente ao momento dipolar reduzido por uma única equação. Para compostos que apresentam associação por pontes de hidrogênio, Tsonopoulos estabeleceu um valor fixo de 0,0878 para o parâmetro  $\underline{a}$  e correlacionou o parâmetro  $\underline{b}$  ao momento dipolar reduzido. Neste caso, porém, não foi possível encontrar uma única correlação para todos os compostos desta natureza. Álcoois de cadeia linear apresentam um tipo de correlação enquanto que álcoois de cadeia ramificada seguem outra tendência.

Hayden e O'Connell (35) propuseram um método de predição de dados de segundo coeficiente virial baseado na seguinte expressão:

$$B_{\text{total}} = B_{\text{livre}} + B_{\text{forma}} + B_{\text{assoc.}} \quad (5.7)$$

onde  $B_{\text{livre}}$  representa moléculas apolares e esféricas,  $B_{\text{forma}}$  leva em conta a não esfericidade da molécula e  $B_{\text{assoc.}}$  representa a contribuição da polaridade e o grau de associação entre as moléculas.

Hayden e O'Connell utilizaram o raio de giração para correlacionar o termo  $B_{\text{forma}}$  e o momento dipolar acoplado a um parâmetro de associação, que depende do grupo funcional da su

substância, para correlacionar a parcela  $B_{\text{assoc.}}$ .

A correlação de Hayden-O'Connell é dentre as correlações existentes na literatura aquela que apresenta maior em basamento teórico fundamental. Entretanto, sua utilização muitas vezes não é possível por necessitar de parâmetros não disponíveis a todo tipo de substância, como por exemplo o raio de giração e o parâmetro de associação, que é função de constantes de reações de dimerização.

Diversas outras correlações foram desenvolvidas como a de Kreglewsky (41), Nothnagel (49), Polak-Lu (55) e de Tarakad-Danner (66), não sendo generalizadas ou aplicáveis às diversas classes de substâncias. Todas elas mostraram-se inferiores às correlações de Tsonopoulos e Hayden-O'Connell na predição de dados de segundo coeficiente virial (35,66,69).

Tarakad-Danner (66), comparando as correlações de Tsonopoulos e de Hayden O'Connell, mostraram que a correlação de Tsonopoulos apresenta erros inferiores à correlação de Hayden-O'Connell na predição de dados de segundo coeficiente virial, especialmente no caso de compostos polares.

Assim, por sua simplicidade e aplicabilidade aos diversos tipos de compostos de interesse, recomenda-se a utilização da correlação de Tsonopoulos para predição de dados de segundo coeficiente virial, a fim de que por meio da equação de estado na forma virial seja possível a predição confiável de dados volumétricos da fase vapor de compostos de qualquer natureza.

## 6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 6.1 - Conclusões

A crescente disponibilidade de calculadoras programáveis e microcomputadores faz com que os métodos não analíticos possam ser utilizados sistematicamente para predição de propriedades termodinâmicas.

A integração numérica da equação de Clausius-Clapeyron permite a predição de dados de pressão de vapor com maior precisão do que os métodos de Frost-Kalkwarf-Thodos e Thek-Stiel. Este último é considerado na literatura como o melhor método de predição de dados de pressão de vapor de compostos polares.

O método de integração numérica mostrou-se mais adequado do que os métodos existentes na predição de dados de pressão de vapor a pressões baixas e moderadas, onde os efeitos de não-idealidade devem ser considerados e os efeitos de associação intermolecular são mais acentuados.

Entretanto, este método não pode ser utilizado a temperaturas reduzidas superiores a 0,75 devido à não validade da equação virial. Isto limita a predição de pressão de vapor a pressões da ordem de 10 atm.

O método de predição de pressão de vapor baseado na generalização da equação de Abrams-Massaldi-Prausnitz pode ser utilizado em toda faixa de temperatura. Este método, quando aplicado a compostos fortemente polares e que apresentem associação por pontes de hidrogênio, mostrou-se capaz de prever dados de pressão de vapor com maior precisão, se comparado



aos métodos de Frost-Kalkwarf-Thodos e Thek-Stiel.

Excelentes resultados foram conseguidos para álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres e ácidos carboxílicos, indicando que o método é adequado a estas classes de substâncias, podendo ser utilizado com segurança na predição de dados de pressão de vapor de compostos de interesse à indústria alcoolquímica.

Da mesma forma, a metodologia proposta para predição de entalpia de vaporização utilizando a equação de Clausius-Clapeyron como principal arcabouço possibilita que dados de entalpia de vaporização de compostos polares sejam preditos com maior precisão e confiabilidade.

Embora haja poucos dados experimentais de entalpia de vaporização de compostos polares para comparação, a metodologia proposta para extrapolação dos dados gerados a faixas inferiores de temperatura mostrou ser precisa e segura, sendo um procedimento adequado para se contornar a impossibilidade de se predizer valores de volumes do vapor a altas temperaturas.

## 6.2 - Sugestões

Procurou-se sempre utilizar no desenvolvimento dos novos métodos de predição a equação de Clausius-Clapeyron associada a correlações válidas a todos os tipos de compostos, de modo que dados de pressão de vapor e de entalpia de vaporização fossem preditos com a maior precisão possível.

Portanto, todos os métodos apresentados são "abertos" e sujeitos a serem utilizados com outras correlações que possam surgir e mostrarem-se mais abrangentes e precisas.

O método de integração numérica, por exemplo, necessita que sejam desenvolvidas correlações para  $\Delta Z_v$  válidas para compostos apolares e polares em toda faixa de temperatura. Ou, de forma equivalente, que sejam desenvolvidas correlações para predição dos volumes do líquido e do vapor saturados isoladamente. O mesmo é válido no caso de metodologia proposta para geração de dados de entalpia de vaporização.

O método de predição de pressão de vapor baseado na generalização da equação de Abrams-Massaldi-Prausnitz necessita, para tornar-se mais preciso quando aplicado a compostos que apresentem associação por pontes de hidrogênio, que sejam desenvolvidas correlações mais apropriadas que a de Vetere para predição do valor de  $\Delta H_{vb}$  deste tipo de substância.

A mesma metodologia empregada na generalização das constantes da equação de Abrams-Massaldi-Prausnitz pode ser aplicada a outras correlações de pressão de vapor.

Porém, nem todas as correlações existentes podem ter suas constantes generalizadas pela metodologia aqui utilizada. O emprego desta metodologia sobre a correlação de Wagner equação (3.13) leva a um sistema de equações impossível, não permitindo que as constantes sejam calculadas.

Deste modo, ao surgir uma nova correlação de pressão de vapor com suporte teórico mais fundamental do que o apresentado pela equação de Abrams-Massaldi-Prausnitz pode-se empregar a metodologia proposta neste trabalho, transformando a correlação num novo método de predição de dados de pressão de vapor, que provavelmente será mais preciso do que todos os métodos até hoje existentes.

NOMENCLATURA

- B - Segundo coeficiente virial  
P - Pressão  
S - Entropia  
T - Temperatura absoluta  
V - Volume  
Z - Fator de compressibilidade  
 $\Delta H_v$  - Entalpia de vaporização  
 $\Delta Z_v$  - Variação de compressibilidade de vaporização

Letras Gregas

- $\alpha$  - Fator de Plank-Riedel  
 $\mu$  - Potencial químico  
 $\mu_p$  - Momento dipolar  
 $\eta$  - Fator polar de O'Connell  
 $\omega$  - Fator acêntrico  
 $\chi$  - Fator polar de Stiel

Subscritos e superescritos

- b - Propriedade à temperatura normal de ebulição  
c - Propriedade crítica  
r - Propriedade reduzida  
G - Propriedade de fase gasosa  
L - Propriedade de fase líquida

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abrams, D.S., Massaldi, H.A. e Prausnitz, J.M.,  
Ind. Eng. Chem. Fund., 13:259 (1974)
2. Ambrose, D. e Townsend, R.  
J. Chem. Soc., pag. 3614 (1963)
3. Ambrose, D. e Sprake, C.H.S.  
J. Chem. Thermodyn., 2:631 (1970)
4. Ambrose, D., Sprake, C.H.S. e Townsend, R.  
J. Chem. Thermodyn., 4:247 (1972)
5. Ambrose, D. e Sprake, C.H.S.  
J. Chem. Thermodyn., 6:453 (1974)
6. Ambrose, D., Sprake, C.H.S. e Townsend, R.  
J. Chem. Thermodyn., 6:693 (1974)
7. Ibid, 7:185 (1975)
8. Ambrose e outros  
J. Chem. Thermodyn., 7:453 (1975)
9. Ambrose, D., Counsell, J.F. e Hicks, C.P.  
J. Chem. Thermodyn., 10:771 (1977)
10. Ambrose, D. e outros  
J. Chem. Thermodyn.; 11:1033 (1978)
11. Ambrose, D. e Davies, R.H.  
J. Chem. Thermodyn., 12:871 (1980)
12. Ambrose, D. e Hall, D.J.  
J. Chem. Thermodyn., 13:61 (1981)
13. Berman, N.S. e McKetta, J.J.  
J. Phys. Chem., 67:1444 (1962)
14. Beynon, E.T. e McKetta, J.J.  
J. Phys. Chem., 67:2761 (1963)

15. Boublik, T., Fried, V. e Hāla, E.  
"The Vapour Pressures of Pure Substances", Elsevier, (1973)
16. Brazhnikov, M.M., Peshenko, A.D. e Ral'ko, D.V.  
J. Appl. Chem., 49:1083 (1976)
17. Canjar, L.N. e Manning, F.S. - "Thermodynamic Properties  
and Reduced Correlations for Gases", Gulf, (1967)
18. Coles, K. e Popper, F.  
Ind. Eng. Chem., 42:1434 (1950)
19. Connett, J.E., Counsell, J.F. e Lee, D.A.  
J. Chem. Thermodyn., 8:1199 (1976)
20. Couch, E.J. e Hobe, K.A.  
J. Chem. Eng. Data, 6:229 (1961)
21. Counsell, J.F., Hales, J.L. e Martin, J.F.  
Trans. Faraday Soc., 61:1869 (1965)
22. Counsell, J.F., Fenwick, J.D. e Lees, E.B.  
J. Chem. Thermodyn., 2:367 (1970)
23. Counsell, J.F., Lee, D.A. e Martin, J.F.  
J. Chem. Soc., sec. A:313 (1971)
24. Counsell, J.F. e Lee, D.A.  
J. Chem. Thermodyn., 5:583 (1973)
25. Din, F. - "Thermodynamic Functions of Gases",  
Vol. 3, Butterworths (1961)
26. Frost, A.A. e Kalkwarf, D.R.  
J. Chem. Phys., 21:264 (1953)
27. G6mez-Nieto, M. e Thodos, G.  
AIChE J. 23:904 (1977)
28. G6mez-Nieto, M. e Thodos, G.  
Can. J. Chem. Eng., 55:445 (1977)

29. Gunn, R.D. e Yamada, T.  
AIChE J., 17:1341 (1971)
30. Haggemacher, J.E.  
J. Am. Chem. Soc., 68:1633 (1946)
31. Hales, J.L., Cox, J.D. e Lees, E.B.  
Trans. Faraday Soc., 59:1544 (1963)
32. Hales, J.L., Lees, E.B. e Ruxton, D.J.  
Trans. Faraday Soc., 59:1876 (1963)
33. Halm, R.L. e Stiel, L.I.  
AIChE J., 17:259 (1971)
34. Harlacher, E.A. e Braun, W.G.  
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 9:479 (1970)
35. Hayden, J.G. e O'Connell, J.P.  
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 14:209 (1975)
36. Hsu, C.C. e McKetta, J.J.  
J. Chem. Eng. Data, 9:45 (1964)
37. International Critical Tables, Vol. 3, McGraw-Hill (1928)
38. Jenson, V.G. e Jeffreys, G.V. - "Mathematical Methods in  
Chemical Engineering", Academic Press (1963)
39. Kang, T.L. e outros  
J. Chem. Eng. Data, 6:220 (1961)
40. Kirk-Othmer - "Encyclopedia of Chemical Technology",  
2nd edition, Wiley (1965)
41. Kreglewsky, A.J.  
J. Phys. Chem., 73:608 (1969)
42. Lin, D.C.K., Silberg, I.M. e McKetta, J.J.  
J. Chem. Eng. Data, 15:403 (1970)

43. Martin, J.J., Campbell, J.A. e Seidel, E.M.  
J. Chem. Eng. Data, 8:560 (1963)
44. McGarry, J.  
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 22:313 (1983)
45. Miller, D.G.  
J. Phys. Chem. Fund., 2:78 (1963)
46. Miller, D.G.  
J. Phys. Chem., 35:1399 (1964)
47. Ibid, 69:3209 (1965)
48. Moelwyn-Hughes, E.A., "Physical Chemistry",  
2nd edition, Pergamon (1961)
49. Nothnagel, K.H., Abrams, D.S. e Prausnitz, J.M.  
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 12:25 (1973)
50. O'Connell, J.P. e Prausnitz, J.M.  
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 6:245 (1967)
51. Pennington, R.E. e Kobe, K.A.  
J. Am. Chem. Soc., 79:300 (1957)
52. Perry, R.E. e Thodos, G.  
Ind. Eng. Chem., 44:1649 (1952)
53. Perry, R. e Chilton, C.H., "Chemical Engineers'  
Handbook, 5th edition, McGraw-Hill (1973)
54. Pitzer, K.S. e Curl, R.F.  
J. Am. Chem. Soc., 79:2369 (1957)
55. Polak, J. e Lu, B.C.Y.  
Can. J. Chem. Eng., 50:553 (1972)
56. Polak, J. e Benson, G.C.  
J. Chem. Thermodyn., 3:235 (1971)

57. Prausnitz, J.M. - "Molecular Thermodynamic of Fluid Phase Equilibria", Prentice Hall (1968)
58. Reid, R.C., Prausnitz, J.M. e Sherwood, T.K.,  
"The Properties of Gases and Liquids", 3rd edition,  
McGraw-Hill (1977)
59. Reynes, E.G. e Thodos, G.  
Ind. Eng. Chem. Fund. 1:127 (1962)
60. Riedel, L.  
Chem. Ing. Tech., 26:83 (1954)
61. Sage, B.H. e Lacey, W.H. - "Some Properties of the  
Lighter Hydrocarbons, Hydrogen Sulfide and Carbon  
Dioxide", A.P.I. (1955)
62. Smith, T.E. e Bonner, R.F.  
Ind. Eng. Chem., 43:1169 (1951)
63. Storvick, T.S. e Smith, J.M.  
J. Chem. Eng. Data, 5:133 (1960)
64. Stull, D. R.  
Ind. Eng. Chem., 39:517 (1947)
65. Svoboda, V, e outros  
Coll. Czech. Chem. Commun., 45:3233 (1980)
66. Tarakad, R.R. e Danner, R.P.  
AIChE J., 23:685 (1977)
67. Thek, R.E. e Stiel, L.I.  
AIChE J., 12:539 (1966)
68. Thodos, G.  
Ind. Eng. Chem., 42:1514 (1950)
69. Tsonopoulos, C.  
AIChE J., 20:263 (1974)



70. Tsonopoulos, C.  
AIChE J., 21:827 (1975)
71. Vargaftik, N.B.- "Tables on the Thermophysical Properties  
of Liquids and Gases", 2nd edition, Wiley (1975)
72. Vetere, A.  
La Chimica e la Industria, 82:493 (1980)
73. Wadso, I.  
Acta Chem. Scand., 20:544 (1966)
74. Wagner, W.  
Cryogenics, 13:470 (1973)
75. Waring, W.  
Ind. Eng. Chem., 46:762 (1954)
76. Watson, K.M.  
Ind. Eng. Chem., 35:398 (1943)
77. Weast, R. - "Handbook of Chemistry and Physics",  
46th edition, The Chemical Rubber (1965)
78. Williamson, K.D. e Harrison, R.H.  
J. Chem. Phys., 26:1409 (1957)
79. Zubarev, V.N., Prusakov, P.G. e Sergeyeva, L.V.  
"Thermophysical Properties of Methanol",  
Standards Press (1973).

## APÊNDICE A

Correlações de Gunn e Yamada, Tsonopoulos, Vetere e Watson.

### A.1 - Correlação de Gunn e Yamada

$$V^L = V_{sc} V_r^0 \left[ 1 - \omega \Gamma \right], \text{ onde;}$$

$$V_{sc} = \frac{R T_c}{P_c} \left[ 0,292 - 0,0967 \omega \right]$$

$$\Gamma = 0,29607 - 0,09045 T_r - 0,4842 T_r^2$$

$$V_r^0 = 0,33593 - 0,33953 T_r + 1,51941 T_r^2 - \\ - 2,02512 T_r^3 + 1,11422 T_r^4 \quad (0,2 \leq T_r \leq 0,8)$$

$$V_r^0 = 1,0 + 1,3 \sqrt{1-T_r} \log(1-T_r) - \\ - 0,050879(1-T_r) - 0,91534(1-T_r)^2 \quad (0,8 < T_r < 1,0)$$

### A.2 - Correlação de Tsonopoulos

$$B = \frac{R T_c}{P_c} f^0 + \omega f^1 + f^2, \text{ onde:}$$

$$f^0 = 0,1445 - \frac{0,330}{T_r} - \frac{0,1385}{T_r^2} - \frac{0,0121}{T_r^3} - \frac{0,000607}{T_r^8}$$

$$f^1 = 0,0637 + \frac{0,331}{T_R^2} - \frac{0,423}{T_r^3} - \frac{0,008}{T_r^8}$$

$$f^2 = \frac{a}{T_r^6} - \frac{b}{T_r^8} \left\{ \begin{array}{l} a = 2,14 \times 10^{-4} \mu_r - 4,308 \times 10^{-21} \mu_r^8 \\ \mu_r = \frac{10^5 \mu_p^2 P_c}{T_c^2} \\ b = 0, \text{ quando não houver associação} \\ \text{por pontes de hidrogênio} \\ \text{ou } b = f(\mu_r), \text{ refs. (69,70)} \end{array} \right.$$

### A.3 - Correlação de Vetere

$$\Delta H_{vb} = R T_c T_{br} \left[ \frac{0,4343 \ln P_c - 0,68859 + 0,89584 T_{br}}{0,37691 - 0,37306 T_{br} + 0,14878 P_c^{-1} T_{br}^{-2}} \right]$$

### A.4 - Correlação de Watson

$$\Delta H_v = \Delta H_{vb} \left[ \frac{1 - T_r}{1 - T_{br}} \right]^{0,375}$$

APÊNDICE B

## Correlações de Haggenmacher e Miller

## B.1 - Correlação de Haggenmacher

Peia correlação de Haggenmacher tem-se:

$$\Delta Z_v = \sqrt{1 - \frac{P_r}{T_r^3}}$$

Portanto, para  $P = 1 \text{ atm}$  e  $T = T_b$  tem-se:

$$\Delta Z_{vb} = \sqrt{1 - \frac{1}{P_c T_{br}^3}}$$

## B.2 - Correlação de Miller

$$\alpha_c = 0,9076 \left[ 1 + \frac{T_{br} \ln P_c}{1 - T_{br}} \right]$$